



# Fabrication par pervaporation microfluidique de matériaux composites d'architecture et de composition contrôlées pour la réalisation de MEMS organiques

Cedric Laval

## ► To cite this version:

Cedric Laval. Fabrication par pervaporation microfluidique de matériaux composites d'architecture et de composition contrôlées pour la réalisation de MEMS organiques. Autre. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0344 . tel-01343996

**HAL Id: tel-01343996**

**<https://theses.hal.science/tel-01343996>**

Submitted on 11 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

par **Cédric LAVAL**

---

**Fabrication par pervaporation microfluidique de  
matériaux composites d'architecture et de composition  
contrôlées pour la réalisation de MEMS organiques**

---

Sous la direction de : Jean-Baptiste SALMON  
(co-directeur : Philippe POULIN)

Soutenue le 11 décembre 2015  
Membres du jury :

Mme	Isabelle DUFOUR	Professeur	Univ. de Bordeaux	Présidente
Mme	Anne-Marie GUÉ	Directrice de recherche	LAAS	Rapporteur
M.	José BICO	Maître de conférence	PMMH	Rapporteur
M.	Éric CATTAN	Professeur	Univ. de Valenciennes	Examineur
M.	Jean-Baptiste SALMON	Chargé de recherche	LOF	Directeur de thèse
M.	Philippe POULIN	Directeur de recherche	CRPP	Co-directeur de thèse



*À ma mère*





**RÉSUMÉ :** Ce travail de thèse porte sur la réalisation de MEMS organiques dans un dispositif original, le *microévaporateur*, couplant la technique MIMIC (Micromolding in Capillaries) à la pervaporation microfluidique. Il est expliqué comment le phénomène de pervaporation peut être utilisé pour concentrer des solutions polymériques diluées jusqu'à l'obtention de matériaux composites dans des géométries de dimensions typiques  $25\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 10\ \text{mm}$ . Il a été montré qu'il est possible d'établir des modèles décrivant cette croissance en excellent accord avec l'expérience et l'étude de l'influence de différents paramètres (concentration, géométrie...) sur la croissance a alors permis de prédire les vitesses de croissance des matériaux composites. Deux systèmes ont été réalisés à partir de ces derniers, associés à deux effets : l'effet bilame thermique et l'effet piezorésistif mettant en avant une preuve de concept d'une nouvelle voie de fabrication des MEMS organiques : la voie microfluidique. Un dispositif plus complexe comprenant également des vannes microfluidiques a permis de *programmer* des matériaux à gradients de composition dans la longueur de divers matériaux allant des cristaux colloïdaux aux matériaux polymères.

MOTS-CLÉS : microfluidique, MEMS organiques, pervaporation, matériaux composites, croissance, bilame thermique, effet piezorésistif, gradients de composition.

**ABSTRACT :** This work deals with the making of organic MEMS within an original device, the *microevaporator*, coupling the MIMIC technique (Micromolding in Capillaries) and microfluidic pervaporation. It is shown how the pervaporation phenomenon can be used to concentrate polymeric diluted solutions until we obtain composite materials into geometries with typical dimensions about  $25\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 10\ \text{mm}$ . We showed that it is possible to establish models which describe this growth in excellent agreement with experiments and the study of the influence of different parameters (concentration, geometry...) upon the growth thus allowed us to predict the growth velocities of those composite materials. Two systems have been made associated to two effects : bimetallic strip effect and piezoresistive effect in order to demonstrate a new proof of concept of a new way to make organic MEMS using microfluidics. A more complex device including microfluidic valves allowed us to *encode* materials with a gradient of composition within their largest dimension from colloidal crystals to polymeric materials.

KEY-WORDS : microfluidic, organic MEMS, pervaporation, composite materials, growth, bimetallic strip, piezoresistive effect, composition gradients.

TITLE : Fabrication of composite materials with controlled composition and architecture using microfluidics for the making of organic MEMS.



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le LOF et le CRPP, les deux laboratoires qui m'ont accueilli pour ces trois années de thèse. Je remercie également tous les membres du jury, Anne-Marie Gué et José Bico pour avoir accepté de rapporter ce travail, Isabelle Dufour et Éric Cattan pour leur implication en temps que rapporteur et bien évidemment mes deux encadrants Jean-Baptiste et Philippe.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer, je pense notamment à Damien, Cédric et Isabelle qui m'ont permis de m'enrichir dans la bonne humeur.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à JB et Philippe pour m'avoir supporté pendant ces trois années. JB, je ne sais par où commencer, j'ai appris tellement de choses grâce à toi. Tu as été patient aussi bien pour m'expliquer comment dompter Matlab par exemple que pour écouter mes propres explications pas toujours très claires, tu as été pédagogue et extrêmement présent pour toutes les étapes de la thèse. Et au-delà de l'aspect professionnel, je te dis un grand merci pour toutes tes qualités humaines, notamment dans les moments difficiles. Je me suis vraiment éclaté à tes côtés tant sur le plan scientifique, professionnel que humain. Merci. Philippe, merci à toi également pour la richesse de nos discussions, pour ta gentillesse et tes conseils. Avant de commencer la thèse, j'avais demandé autour de moi comment c'était de travailler avec vous : "JB et Philippe ? Ils sont excellents scientifiquement, pédagogues et humainement incroyables!". Je dois avouer que je n'ai pas été déçu, bien au contraire ! Je n'oublierai jamais ces trois années grâce à vous deux et vous avez toute ma reconnaissance.

Un grand merci à Gérald pour toutes ces discussions expérimentales qui vont me manquer, ces moments en salle blanche et sa présence infaillible au laboratoire. J'ai partagé mon bureau avec toi avec grand plaisir et je t'en remercie. Anne, je tiens également à te remercier pour ton implication et ta sympathie au cours de ton stage et de ton début de thèse, je te souhaite bon courage pour la suite.

J'aimerais maintenant remercier ceux qui sont devenus plus que des collègues, je pense tout d'abord à ceux plongés dans la même galère, Simon, Johan et Quentin par ordre d'apparition avec qui j'ai passé, je passe et je passerai de bons moments. Je pense également

à Hélène, Éloïse, Marie, Michel, Gaëlle et Nathalie que je reverrai avec grand plaisir. Et enfin, plus tardivement pendant la thèse, Guillaume avec qui je n'ai pas encore fini de refaire le monde. Merci à vous pour tous ces bons moments !

Un grand merci à mes amis bordelais pour leur bonne humeur infailible ainsi qu'à ma famille sans qui je n'en serai pas là aujourd'hui.

Je ne peux pas finir ces remerciements sans penser à Violaine qui m'a énormément apporté pendant ces trois années, qui m'a supporté et rendu la vie de thésard bien plus agréable.

MERCI À TOUS

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 Microévaporateur : principe et fabrication</b>	<b>21</b>
1.1 Principe de la microévaporation . . . . .	22
1.1.1 La pervaporation . . . . .	22
1.1.2 Mise en évidence de l'écoulement induit . . . . .	24
1.1.3 Les microévaporateurs . . . . .	26
1.2 Modes de concentration d'un soluté . . . . .	27
1.2.1 Conséquence de l'écoulement induit . . . . .	27
1.2.2 Concentration de soluté . . . . .	30
1.2.3 Microévaporateur idéal . . . . .	32
1.2.3.1 Transport de solutés . . . . .	33
1.2.3.2 Régime transitoire . . . . .	34
1.2.3.3 Régime asymptotique . . . . .	34
1.2.4 Au-delà du microévaporateur idéal . . . . .	36
1.3 Croissance de matériaux . . . . .	36
<b>2 Microfabrication</b>	<b>41</b>
2.1 Fabrication du moule . . . . .	42
2.1.1 Photolithographie . . . . .	42
2.1.2 Moule SU-8 et Moule AZ40XT . . . . .	43
2.1.3 Moules complexes . . . . .	45
2.2 Fabrication du microévaporateur par "lithographie molle" . . . . .	46
2.2.1 Méthode générale . . . . .	46
2.2.2 Puce adaptée à "l'extraction" de matériaux . . . . .	49
2.3 Étalonnage du dispositif . . . . .	51
2.3.1 Étalonnage par suivi de ménisque . . . . .	51
2.3.2 Étalonnage in-situ par le soluté . . . . .	52

2.4	Vannes microfluidiques . . . . .	53
2.4.1	Principe . . . . .	53
2.4.2	Fabrication . . . . .	55
2.4.3	Caractérisation . . . . .	56
2.4.4	Automatisation . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Croissance de matériaux composites par pervaporation microfluidique</b>	<b>61</b>
3.1	Matériels et méthode . . . . .	63
3.1.1	Dispositifs microfluidiques . . . . .	63
3.1.2	Solution d'étude . . . . .	63
3.1.3	Caractérisation optique . . . . .	65
3.1.4	Microscopie Électronique à Balayage . . . . .	67
3.2	Étude du front de croissance . . . . .	68
3.2.1	Croissance de matériaux . . . . .	68
3.2.2	Visualisation des profils de concentration . . . . .	71
3.2.3	Influence de la longueur et de la concentration sur la croissance : mise en évidence d'un écart théorie/expérience . . . . .	74
3.2.4	Influence de la largeur sur la croissance : explication quantitative de l'écart théorie/expérience . . . . .	77
3.3	Perspectives . . . . .	80
3.3.1	Propriétés mécaniques de la matrice . . . . .	80
3.3.2	Estimation des déformations in-situ pendant la croissance et sur les matériaux finaux . . . . .	81
3.3.3	Influence des déformations initiales des canaux . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Vers les MEMS organiques</b>	<b>87</b>
4.1	Transformation des matériaux formés en bicouche . . . . .	89
4.1.1	Mise en forme et extraction des matériaux . . . . .	89
4.1.1.1	Mise en forme : du simple pavé aux formes complexes . . .	89
4.1.1.2	Extraction sans altération des propriétés du matériau . . .	91
4.1.2	Vers des bicouches . . . . .	92
4.1.2.1	Méthode de fabrication . . . . .	92
4.1.2.2	Exemples de matériaux formés . . . . .	93
4.2	Étude de deux bicouches : effet bilame thermique et effet piézorésistif . . .	95
4.2.1	Effet bilame thermique . . . . .	95
4.2.1.1	Montage expérimental . . . . .	96
4.2.1.2	Résultats . . . . .	98
4.2.2	Effet piézorésistif . . . . .	100

<i>Table des matières</i>	11
4.2.2.1 Montage expérimental . . . . .	101
4.2.2.2 Résultats . . . . .	103
<b>5 Matériaux à gradients de composition</b>	<b>107</b>
5.1 Design et optimisation de dispositifs pour la fabrication de <i>code-barres</i> .	110
5.1.1 1 <sup>ère</sup> génération : vannes externes . . . . .	110
5.1.1.1 Matériaux à deux compositions . . . . .	111
5.1.1.2 Effet du volume de transit sur la composition du matériau au bout du canal . . . . .	114
5.1.1.3 Effet du volume de transit sur la composition du matériau au delà du bout du canal . . . . .	116
5.1.2 2 <sup>ème</sup> génération : vannes intégrées . . . . .	117
5.1.3 Codes-barres . . . . .	119
5.2 Vers des matériaux à gradient de composition . . . . .	125
5.2.1 3 <sup>ème</sup> génération : optimisations indispensables . . . . .	127
5.2.1.1 Phénomènes observés au niveau du <i>Y</i> : nouvelles modifica- tions . . . . .	127
5.2.1.2 Fonctionnement du micromélangeur . . . . .	130
5.2.1.3 Optimisation du flux d'air . . . . .	132
5.2.2 Utilisation du dispositif pour les matériaux polymériques . . . . .	135
5.2.2.1 Gradient dans un matériau polymérique . . . . .	135
5.2.2.2 Résolution dans un matériau polymérique . . . . .	136
5.2.2.3 Vers de multiples gradients de composition . . . . .	137
<b>Conclusion &amp; Perspectives</b>	<b>139</b>
<b>A Investigation of the dynamics of growth of polymer materials obtained by combined pervaporation and micro-moulding</b>	<b>143</b>





# Introduction

Les MEMS (acronyme anglais de Microelectromechanical System) regroupent les systèmes et structures comprenant des éléments mécaniques et électro-mécaniques miniaturisés. Ils permettent de lier des effets thermiques, mécaniques, optiques, magnétiques ou chimiques à une grandeur électrique. Lorsque ces composants fournissent une réponse électrique à un de ces effets, on parle de capteurs et à l'inverse, lorsqu'un signal électrique conduit à l'un de ces effets, on parle d'actionneurs. Ce sont plus généralement des transducteurs, composants convertissant une grandeur physique en une autre grandeur physique.

Les MEMS sont présents dans de nombreux domaines et de nouvelles applications apparaissent jour après jour. Parmi les applications, on retrouve les accéléromètres dans les voitures (pour le déploiement de l'airbag par exemple, voir figure 1) ou dans les téléphones, des commutateurs optiques dans le domaine des télécommunications ou encore dans le domaine médical avec des biocapteurs et chimio-capteurs spécifiques, les imprimantes,...

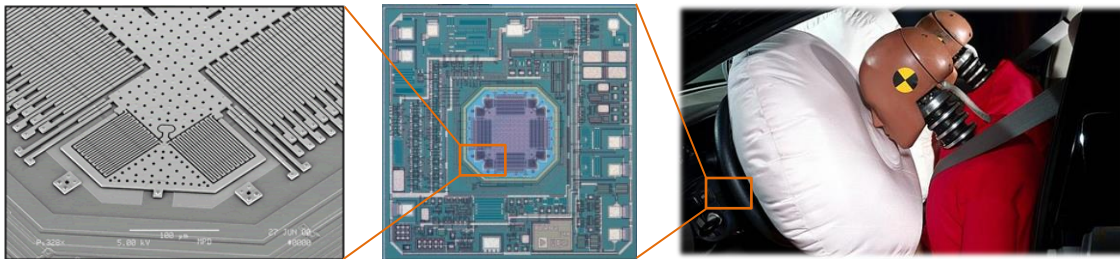


FIGURE 1 – Exemple de MEMS accéléromètre permettant de déclencher les airbags d'une voiture lors d'une collision. (Source : Web)

La plupart des MEMS sont réalisés en silicium par les techniques classiques de micro-électronique [1]. Mais récemment, la communauté des MEMS étudie les possibilités offertes par les MEMS dits organiques, i.e. réalisés à partir de matériaux polymères et composites, pour étendre les capacités des MEMS silicium à d'autres applications comme l'électronique flexible (le e-papier, les écrans souples, ...) [2, 3], les capteurs biocompatibles ou implantables, les capteurs chimiques aux sensibilités accrues...

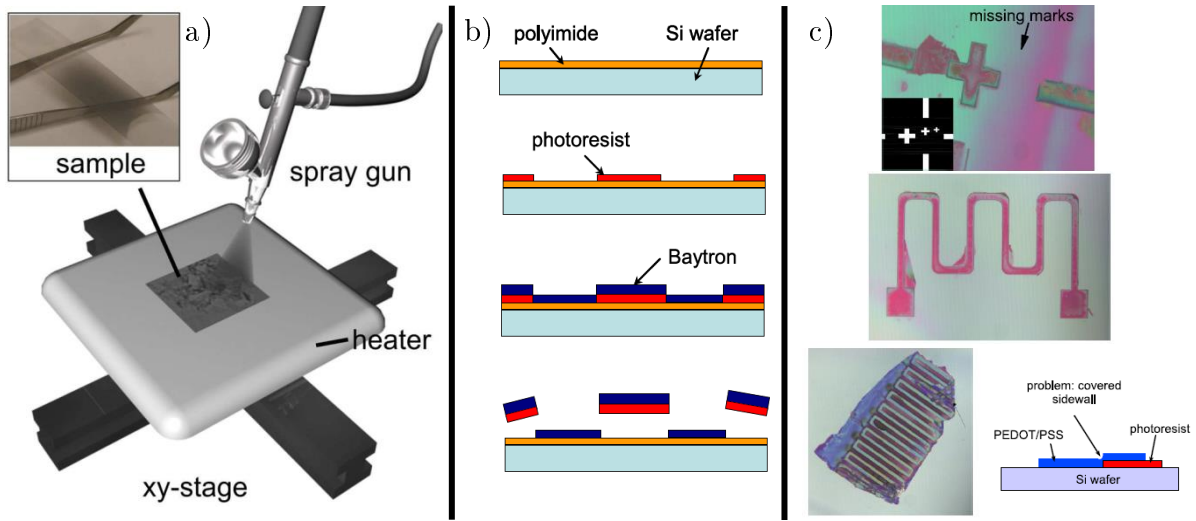


FIGURE 2 – a) Schéma d'un dispositif de dépôt par pulvérisation extrait des travaux de Hempel *et al.* [4]. b) Schéma d'un procédé de décollement issu des travaux de Lang *et al.* [5]. c) Limites du procédé b. issu des mêmes travaux.

Ces MEMS organiques sont réalisés par diverses techniques de microfabrication [1] dont nous donnons quelques exemples ci-dessous. Parmi les techniques reines, on trouve évidemment la lithographie, et particulièrement la lithographie multi-niveaux qui permet de réaliser des structures 3D résolues spatialement au micron. En revanche, la lithographie nécessite des résines très spécifiques, photo-polymérisables, pas toujours en lien avec les propriétés souhaitées pour les MEMS. En effet, les MEMS organiques nécessitent des matériaux de plus en plus complexes, comme par exemple des composites polymères/nanoparticules, des polymères semi-conducteurs [5], piézo-électriques ou encore piézorésistifs [6, 7, 8], etc.

Il est alors possible d'obtenir des MEMS à partir de ces mêmes matériaux en adaptant la technique de lithographie que l'on associe au procédé classique de *lift-off* comme schématisé sur la figure 2.b extraite des travaux de Lang *et al.* [5]. Les parties de la couche d'intérêt (non photo-réticulable, ici une couche conductrice de polymères PEDOT/PSS) située au-dessus de la résine photolithographiée sont retirées en même temps que cette résine lorsque l'ensemble est plongé dans un bain d'acétone. La figure présente également quelques limites liées à cette technique (à droite) comme par exemple le fait que les contours des motifs réalisés ne sont pas identiques à ceux souhaités. Lorsque ces procédés ne sont pas adaptés, des découpes laser ou mécanique sont parfois nécessaires pour la mise en forme des structures finales.

Au delà de la lithographie, les MEMS peuvent aussi être réalisés par *spray-drying*, une technique qui consiste à utiliser un pistolet de pulvérisation comme schématisé sur

la figure 2.a issue des travaux de Hempel *et al.* [4]. Ces auteurs utilisent cette technique pour pulvériser une dispersion diluée de graphène dans une solution de polymère sur un substrat afin de former une couche active de composite graphène/polymère en séchant. La sérigraphie (*screen-printing*) est aussi une autre technique de microfabrication possible [9]. Elle se caractérise par le dépôt de solution à l'aide d'une raclette au travers d'un masque sur un substrat.

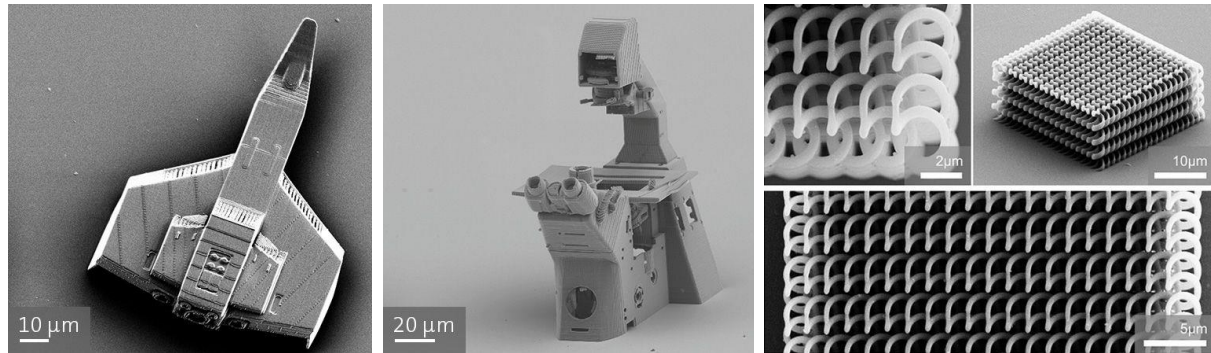


FIGURE 3 – De gauche à droite : un avion, un microscope et des motifs pour application photonique tous réalisés par impression 3D. (Source : Web)

Parmi les techniques permettant des géométries complexes, on retrouve l'embossage à chaud (*hot embossing*) qui consiste en l'application d'un moule chauffé contenant des motifs sur un polymère qui va alors se ramollir et prendre la forme complémentaire du moule. Plus récemment, l'impression 3D permet aussi de réaliser des géométries très complexes (voir les images issues du site de la compagnie *Nanoscribe* de la figure 3) avec une excellente résolution inférieure au micron dans certains cas. Cependant, cette technique nécessite aussi des résines très spécifiques.

Il semble difficile de trouver une technique permettant la mise en forme de géométries complexes et ce pour une large gamme de matériaux, le meilleur candidat actuel étant probablement l'impression jet d'encre. Wallace *et al.* [10] ont listé un grand nombre d'applications liées aux MEMS dont quelques exemples sont présentés dans la figure 4. Il y a cependant des interrogations physiques concernant le séchage des gouttes contenant des solutés parfois complexes (effet tâche de café, recirculations Marangoni, déformations mécaniques lors du séchage. . .) mais aussi la formation des gouttes lorsque les fluides concernés présentent des comportements rhéologiques complexes (e.g. solutions de polymères visco-élastiques pour la réalisation de matériaux composites).

Le groupe de Whitesides *et al.* a été le précurseur dans le développement de multiples techniques appelées *lithographie molle* [11] : il s'agit de l'utilisation astucieuse du

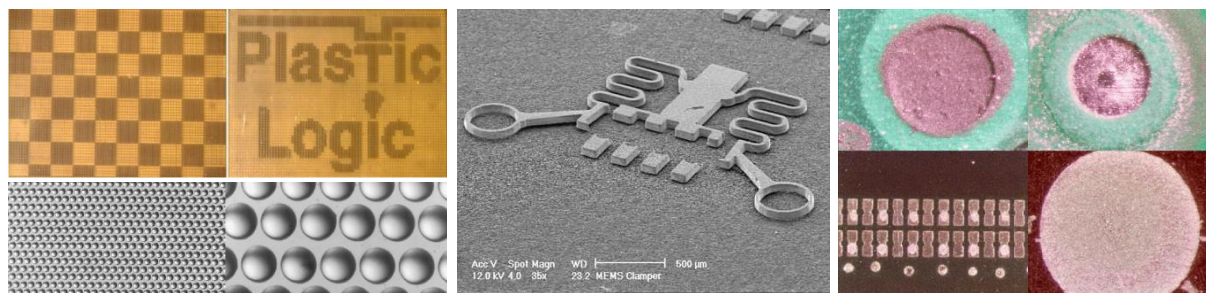


FIGURE 4 – Exemple de réalisations de dispositifs par impression jet d'encre : écran électronique (4800 pixels), micro-lentilles ( $104\ \mu\text{m}$  de diamètre), dispositif de serrage métallique et impression de cuivre [10].

polydiméthylsiloxane (PDMS) pour fabriquer ou imprimer des microstructures. Parmi ces techniques, on trouve la procédure de fabrication schématisée sur la figure 5, appelée *MIMIC* [12] pour *Micromolding in Capillaries*. Elle consiste en la réalisation d'un moule élastomérique en PDMS contenant le négatif des motifs à réaliser. Ce tampon est placé sur un substrat pour former un réseau de canaux.

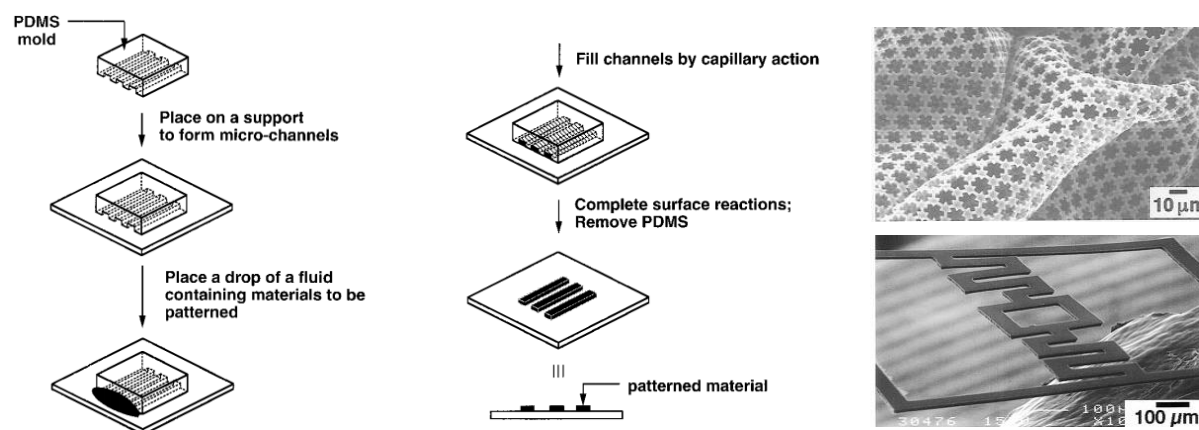


FIGURE 5 – Procédé de fabrication *MIMIC* extrait des travaux de Whitesides *et al.* [11]. Exemples de structures réalisées par cette technique en polymère (en haut) et en carbone vitreux (en bas).

Ces derniers sont ensuite remplis par capillarité de liquides spécifiques comme des précurseurs polymériques, une solution ou une suspension du matériau à modeler. Après que le matériau au sein du liquide ait réticulé, cristallisé, adhéré ou été déposé, le PDMS est retiré. Les microstructures restent sur le substrat avec une forme complémentaire à celle

présente sur le tampon. Whitesides *et al.* ont ainsi pu mettre en forme des microstructures de polymères réticulables ou thermo-réticulables. Un exemple de MEMS en carbone vitreux fabriqué par cette technique [13] est présenté dans la figure 5. De façon surprenante, cette technique ne nécessite pas spécialement des précurseurs liquides bien spécifiques comme des résines photosensibles ou thermosensibles, car le groupe de Whitesides *et al.* a également pu mettre en forme des sels, des métaux, des céramiques ou encore des cristaux colloïdaux de microparticules. Il est donc clair que l'évaporation du solvant a joué un rôle pour concentrer les solutés ou les particules dans les canaux, mais ces mécanismes n'ont pas été étudiés à l'époque de ces articles fondateurs.

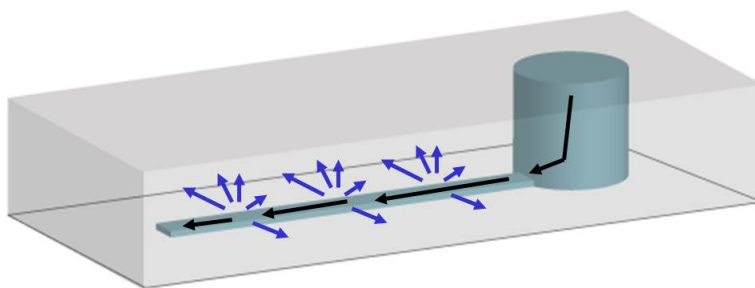


FIGURE 6 – Schéma d'un canal moulé dans une matrice PDMS et connecté à un réservoir. Les flèches bleues représentent le sens et la direction de l'évaporation du solvant dans le PDMS. Les flèches noires indiquent l'écoulement induit des solutés. (Dessin : Jacques Leng)

Le PDMS utilisé pour la technique *MIMIC*, au-delà de sa grande capacité de moulage, possède une autre propriété intéressante : sa perméabilité à certains gaz et solvants, tels que l'eau. On appelle pervaporation, ce mécanisme de transport des solvants à travers cette matrice dense. Dans les années 2000, Verneuil *et al.* et Randall *et al.* se sont servi du mécanisme de pervaporation pour induire un écoulement d'eau dans un canal unique moulé dans une matrice PDMS [14, 15] comme schématisé sur la figure 6. Cet écoulement permet de concentrer passivement les solutés contenus dans le réservoir (un simple tube connecté au canal), jusqu'à la formation d'un état dense dans le canal : c'est le couplage entre la technique *MIMIC* et la pervaporation qui permet la réalisation de matériaux à partir de solutions mêmes diluées.

Ces mécanismes microfluidiques sont étudiés au LOF depuis 10 ans et ont permis de concentrer des solutions aqueuses diluées de divers solutés (ou particules), jusqu'à la formation d'états denses dont la forme est donnée par le microcanal (voir figure 7) : a) croissance de phase concentrée de tensioactifs [16], b) croissance de cristaux de sels [17] et c) croissance d'assemblage dense de nanoparticules [18]...

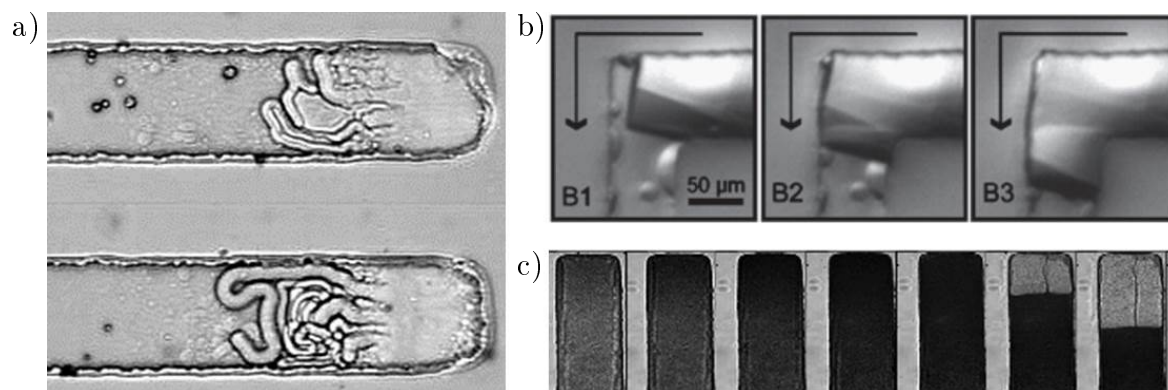


FIGURE 7 – Exemples de croissance de matériaux dans des canaux microfluidiques : a) phase dense de tensioactifs [16], b) cristaux de sels [17] et c) assemblage dense de nanoparticules [18].

Plus récemment, Demko *et al.* ont utilisé cette même technique *MIMIC* couplée à la pervaporation pour mettre en forme des micro-structures polymériques à partir de solution diluée d'acétate de cellulose [19] prouvant ainsi que la pervaporation peut être un outil de fabrication de matériaux polymères. Le schéma du procédé de fabrication issu de leur travail est présenté sur la figure 8.

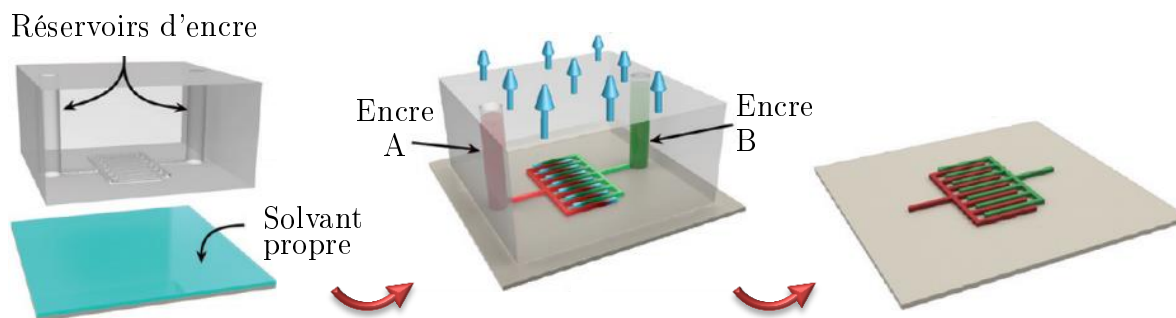


FIGURE 8 – Procédé de fabrication de matériaux issus des travaux de Demko *et al.* [19] : le tampon élastomérique est pressé sur un substrat recouvert de solvant propre afin d'adhérer. Les réservoirs et canaux sont ensuite remplis d'encre. Après évaporation du solvant (flèches bleues), un état dense de soluté reste sur le substrat à la forme du moule qui peut être retiré.

Le couplage *MIMIC* et pervaporation permet donc d'obtenir des matériaux aux géométries 3D complexes dictées par celles du moule en PDMS, et ce même à partir de solutions/dispersions diluées, ouvrant donc la voie à toute une gamme de matériaux qui

n'était pas envisageable par les techniques précédentes.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à comprendre en détail le processus de croissance de matériaux polymériques dans ce dispositif original dans le but de réaliser de manière contrôlée des matériaux composites pour des MEMS organiques, et ce à partir de solutions diluées de polymère contenant des nanotubes de carbone.

Le premier chapitre décrit le phénomène de pervaporation dans le dispositif microfluidique présenté ci-dessus. Il explique comment cet effet induit des écoulements de solutions diluées et permet la concentration des solutés jusqu'à l'obtention d'un état dense en s'appuyant sur des équations de transport et bilans de matière. Nous montrons qu'il est possible d'établir des modèles décrivant la croissance des matériaux au sein du dispositif microfluidique.

Dans le chapitre 2, nous verrons les outils de microfabrication mis en place lors de cette thèse pour la réalisation de matériaux par voie microfluidique : photolithographie, lithographie molle multi-niveaux et étalonnage des dispositifs réalisés pendant la thèse.

La croissance de matériaux composites par pervaporation microfluidique sera étudiée dans le chapitre 3 en détails dans des géométries simples de dimensions typiques  $25\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 10\ \text{mm}$ . Nous verrons les solutions choisies pour réaliser de tels matériaux ainsi que les outils de suivi de leur croissance. Nous confronterons ici les modèles établis dans le chapitre 1 aux observations expérimentales afin de comprendre et prédire cette croissance.

Le chapitre suivant relate l'utilisation des matériaux formés par le dispositif microfluidique dont la forme dépend directement de la géométrie du canal microfluidique. Cela se traduit par la réalisation de deux systèmes associés à deux effets : l'effet bilame thermique et l'effet piézorésistif. Le but ici est de mettre en avant des preuves de concept d'une nouvelle voie de fabrication des MEMS organiques, plutôt que de développer un MEMS spécifique aux propriétés innovantes.

Dans le dernier chapitre, nous développons une puce microfluidique originale couplant pervaporation et micro-vannes [20] pour réaliser des matériaux dont la composition chimique est contrôlée spatialement dans leur longueur. Ce dispositif unique permet de *programmer* un gradient de composition au sein de matériaux divers allant des cristaux colloïdaux aux matériaux polymères. Nous verrons dans ce chapitre toutes les optimisations qu'il a été nécessaire d'apporter au dispositif microfluidique pour obtenir un tel contrôle.





# Chapitre 1

## Microévaporateur : principe et fabrication

## 1.1 Principe de la microévaporation

Dans cette partie nous présentons un outil microfluidique s'inspirant des travaux sur les valves et micropompes en polydiméthylsiloxane (PDMS) [20, 21, 22] pour mettre en forme des matériaux polymériques complexes. Nous utilisons une technique d'évaporation qui permet de concentrer des solutés en s'appuyant sur la propriété de pervaporation de l'eau au travers du PDMS. Ce dernier matériau est très utilisé pour la fabrication de dispositifs microfluidiques. En effet, il permet d'obtenir rapidement des systèmes transparents, biocompatibles à un prix relativement faible. Son défaut du point de vue de la mise en forme de matériau est sa déformabilité : ce matériau élastique n'autorise pas des rapports d'aspects trop élevés. Il possède la propriété d'être perméable à l'air, à l'eau et à certains solvants comme l'éthanol ou l'hexadécane [23]. Cet effet peut être néfaste dans certaines situations mais ce n'est pas notre cas, bien au contraire, c'est ce qui rend la *microévaporation* possible [17].

### 1.1.1 La pervaporation

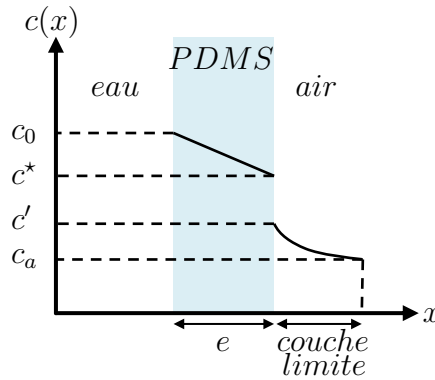


FIGURE 1.1 – Représentation des champs de concentration de part et d'autre d'une membrane de PDMS d'épaisseur  $e$ , séparant d'un côté une solution d'eau pure et d'un autre côté, un air plus ou moins humide.

La pervaporation correspond au transport d'un solvant au travers une membrane dense suivant trois mécanismes distincts : (1) la solubilisation du solvant au sein de la membrane, (2) la diffusion de ce dernier dans la membrane, et (3) son évaporation dans l'air ambiant.

Dans les années 90, Favre *et al.* suivis de Watson *et al.* ont quantifié le taux de pervaporation de l'eau traversant le PDMS [24, 25]. Ce taux de pervaporation dépend de la solubilité de l'eau dans le PDMS et de la diffusion des molécules d'eau au sein de la matrice PDMS. La figure 1.1 schématise une membrane en PDMS d'épaisseur  $e$  séparant un

compartiment contenant de l'eau pure et un autre contenant de l'air plus ou moins humide. D'après la loi de Fick, le flux molaire d'eau  $j_e$  diffusant à travers une membrane d'épaisseur  $e$  s'écrit :

$$j_e = -D\nabla c \quad (1.1)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans cette membrane et  $\nabla c$  le gradient de concentration d'eau au sein de la membrane. Le coefficient de diffusion de l'eau dans le PDMS est de  $D = 8.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  [15] et le PDMS est saturé en eau à la concentration  $c_0 = 40 \text{ mol/m}^3$  [25] à température ambiante. La loi de Fick 1.1 montre que le flux de pervaporation de l'eau dans la membrane dépend de la différence de concentration en eau de part et d'autre de la membrane d'épaisseur  $e$ . L'influence de l'humidité de l'air sur le flux d'eau pervaporant à travers la membrane est mise en évidence par la figure 1.1. La concentration en eau dans le PDMS à l'interface eau/membrane vaut la concentration de saturation  $c_0$ . Nous notons par la suite la concentration en eau à l'interface air/membrane du côté du PDMS  $c^*$ , celle à l'interface air/membrane du côté de l'air  $c'$  et celle dans le compartiment air  $c_a$ . En régime stationnaire les flux entrants et sortants de la membrane sont égaux et s'écrivent :

$$J = -\frac{D}{e}(c_0 - c^*) \approx -\frac{D_a}{d}(c' - c_a) \quad (1.2)$$

avec  $D_a = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air et  $d$  l'épaisseur de la couche limite de vapeur d'eau dans l'air. La concentration en eau  $c^*$  à l'interface eau/membrane du côté du PDMS est reliée par la relation linéaire (loi de Henry) suivante :

$$c^* = c_0 \frac{c'}{c_s} \quad (1.3)$$

où  $c_s$  correspond à la concentration en eau à saturation dans l'air (quelques  $\text{mol/m}^3$  à température ambiante). De plus, la concentration d'eau dans l'air  $c_a$  peut s'exprimer en fonction de l'humidité  $h_e$  :  $c_a = h_e c_s$ . En remplaçant  $c^*$  et  $c_a$  par leur expression respective, on obtient alors :

$$c' = \frac{c_s(1 + h_e \alpha)}{1 + \alpha} \text{ avec } \alpha = \frac{c_s e D_a}{c_0 d D} \quad (1.4)$$

Ainsi le flux s'écrit :

$$J = -\frac{D c_0}{e}(1 - h_e) \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (1.5)$$

Il est généralement estimé que l'épaisseur de la couche limite de vapeur d'eau est de l'ordre du millimètre. Ainsi, pour une membrane de  $25 \mu\text{m}$  d'épaisseur,  $\alpha$  est grand devant 1, le flux s'écrit alors :

$$J \approx -\frac{D c_0}{e}(1 - h_e) \quad (1.6)$$

Le flux d'eau ne dépend de ce fait que de la résistance au transport de l'eau dans la membrane de PDMS  $e/(Dc_0)$  et de l'humidité, on peut ainsi négliger l'effet de la couche limite de vapeur d'eau.

### 1.1.2 Mise en évidence de l'écoulement induit

Dans les années 2000, Verneuil *et al.* puis Randall *et al.* se sont servis de ce phénomène pour induire des écoulements dans un canal microfluidique moulé dans du PDMS. Ils ont élaboré un modèle et ont présenté les applications d'un tel phénomène comme le pompage passif ou la concentration de solutés [15, 14]. La figure 1.2 représente un canal microfluidique rempli d'eau, moulé dans une matrice PDMS en 3D. La pervaporation de l'eau au travers de la matrice PDMS génère un flux de molécules d'eau (flèches bleues) depuis le canal qui diffuse dans le PDMS jusqu'à son évaporation dans l'air ambiant : c'est le processus de pervaporation. Par conservation de la masse, la pervaporation induit alors un écoulement depuis le réservoir d'eau vers l'extrémité du canal (flèches noires).

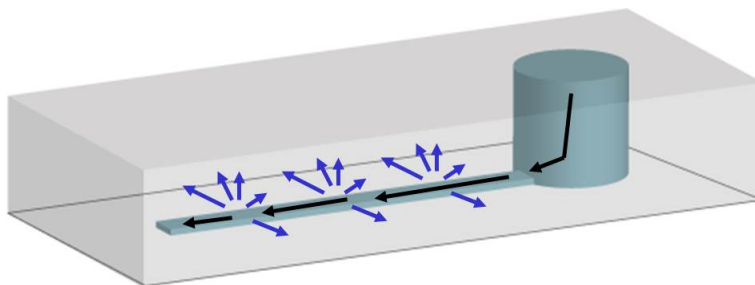


FIGURE 1.2 – Schéma d'un canal moulé dans une matrice PDMS et connecté à un réservoir. Les flèches bleues représentent le sens et la direction de l'évaporation du solvant dans le PDMS. Les flèches noires indiquent l'écoulement induit des solutés. (Dessin : Jacques Leng)

Pour étudier le flux induit par la pervaporation de l'eau au travers du PDMS, Verneuil *et al.* ont utilisé des traceurs fluorescents. Ils ont suivi expérimentalement la vitesse des traceurs dans un canal de longueur 1 cm, de hauteur  $20\ \mu\text{m}$  et de largeur variant entre 26 et  $477\ \mu\text{m}$ . Sur la figure 1.3 sont représentées les vitesses moyennes des traceurs fluorescents [14]. Ils ont montré que la vitesse de l'écoulement est linéaire le long du canal et que celle-ci décroît lorsque la largeur du canal augmente. Nous reviendrons sur ce résultat par la suite.

Suite à ces travaux, Leng *et al.* ont développé un outil appelé le microévaporateur [16, 17]. Cet outil représenté sur la figure 1.4 permet un meilleur contrôle du processus d'évaporation temporel et spatial grâce à un canal situé au-dessus du canal d'étude contenant le

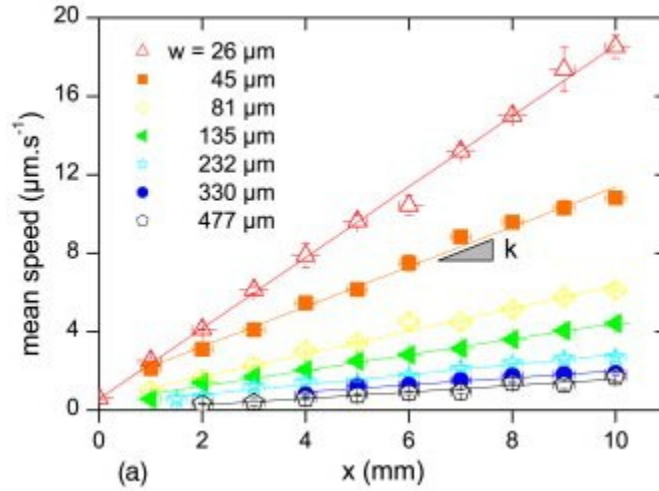


FIGURE 1.3 – Mesures de la vitesse de traceurs fluorescents dans un canal de longueur 1 cm, de hauteur  $20 \mu\text{m}$  et de largeur variant entre  $26$  et  $477 \mu\text{m}$  [14]. Les différents symboles correspondent aux différentes largeurs de canal.

soluté dans lequel de l'air à humidité contrôlée circule. Le canal bleu est relié à un réservoir dont le volume est largement supérieur au volume du canal et il est fermé en dessous par une lame de verre. On peut ainsi choisir les conditions précédemment décrites de l'autre côté de la membrane : de l'air saturé en eau pour arrêter l'évaporation ou de l'air sec pour l'optimiser. C'est ce dernier cas qui nous intéresse. Le canal est moulé dans une matrice en PDMS de largeur  $w$ , de hauteur  $h$  et de longueur d'évaporation  $L_0$  définie par la longueur du canal d'air. En effet, on peut négliger l'évaporation dans la zone située entre le réservoir et la partie sous le canal d'air car sur cette zone l'épaisseur de PDMS que doit traverser l'eau est beaucoup plus grande qu'au niveau de la membrane d'épaisseur  $e$  séparant le canal d'air du canal d'étude. De plus, le flux d'eau sortant y est plus faible car l'air extérieur n'est jamais sec. Deux zones apparaissent alors dans le canal : une zone sans évaporation dans le bloc de PDMS et une zone d'évaporation au niveau du canal où l'air sec circule.

Lorsque ce dispositif est rempli d'une solution aqueuse, seul le solvant pervapore à travers la membrane piégeant le ou les soluté(s) dans le canal. La pervaporation du solvant induit un écoulement de solution du réservoir vers le canal. Cet écoulement convecte les solutés jusqu'au bout du canal où ces derniers se concentrent. Cette inhomogénéité de concentration des solutés ou particules implique une rétrodiffusion de ces dernières. Cette compétition convection/diffusion sera étudiée plus loin dans ce chapitre.

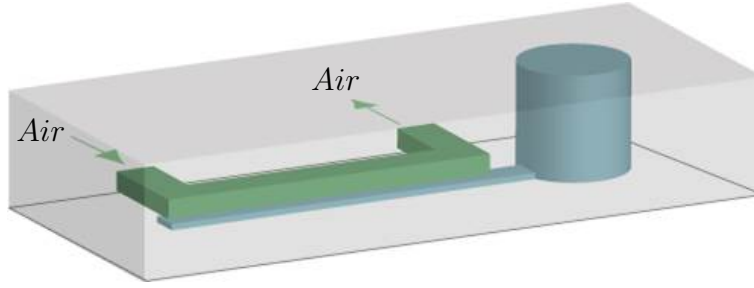


FIGURE 1.4 – Schéma d'un microévaporateur en 3D, constitué d'un canal moulé dans une matrice PDMS connecté à un réservoir (bleu) et d'un canal (vert) dans lequel circule de l'air. (Dessin : Jacques Leng)

### 1.1.3 Les microévaporateurs

Nous verrons dans cette partie les deux types de microévaporateurs utilisés pendant la thèse. Une version légèrement différente de celle présentée précédemment est schématisée en coupes sur la figure 1.5 : il n'y a plus de PDMS au dessus du canal d'air (qui du coup n'est plus un canal). La concentration des solutés (en noir) se fait dans la zone d'évaporation, au bout du canal. La zone d'évaporation est définie de la même manière que précédemment, au niveau de la membrane d'épaisseur  $e$  (flèches rouges). On choisit alors un axe  $x$  dans la longueur du canal, le zéro se situant au bout de celui-ci. On peut définir ainsi la longueur d'évaporation notée  $L_0$ . Ce dispositif est appelé *microévaporateur sur verre*.

Voici les gammes de dimensions réalisées pendant la thèse :

- l'épaisseur  $e \approx 20 - 50 \mu\text{m}$
- la longueur d'évaporation  $L_0 \approx 5 - 15 \text{ mm}$
- la hauteur  $h \approx 20 - 50 \mu\text{m}$
- la largeur  $w \approx 10 - 500 \mu\text{m}$
- la hauteur du bloc de PDMS est d'environ 5 mm

La surface d'évaporation d'un canal n'est autre que  $wL_0$ , le volume  $wL_0h$  et la section  $wh$ . Sur cette figure, les quatre parois du canal ne sont pas constituées de la même matière : trois en PDMS et une en verre. Pour pallier cela et avoir les quatre parois de même composition, il est possible de préalablement spin-coater une fine couche de PDMS ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ) sur la lame de verre.

Le microévaporateur le plus utilisé pendant la thèse est présenté en coupe sur la figure 1.6 : c'est le *microévaporateur simple*. La membrane n'est plus à l'opposée de la lame de verre mais du même côté : on n'utilise plus une lame au moins aussi grande que la puce mais deux lames de part et d'autre des canaux. Par ailleurs,  $L_0$  est défini par le positionnement de la lame située sous le réservoir. L'évaporation (en rouge) a principalement lieu

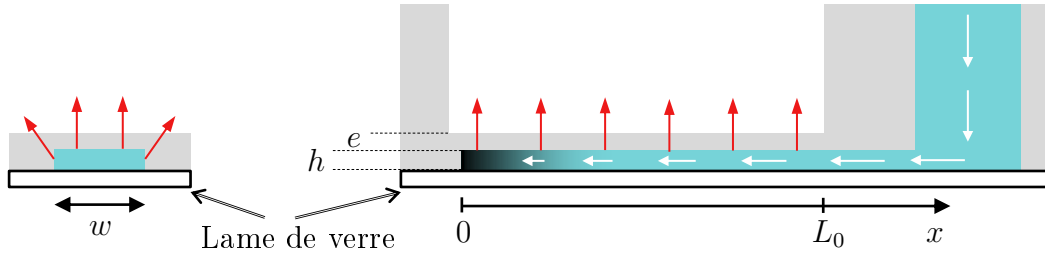


FIGURE 1.5 – Vues en coupe transverse (gauche) et longitudinale (droite) d'un microévaporateur sur verre : la pervaporation du solvant (flèches rouges) induit un écoulement (flèches blanches) depuis le réservoir ayant pour effet de concentrer le soluté au bout du canal.

du côté membrane pour les raisons expliquées précédemment.

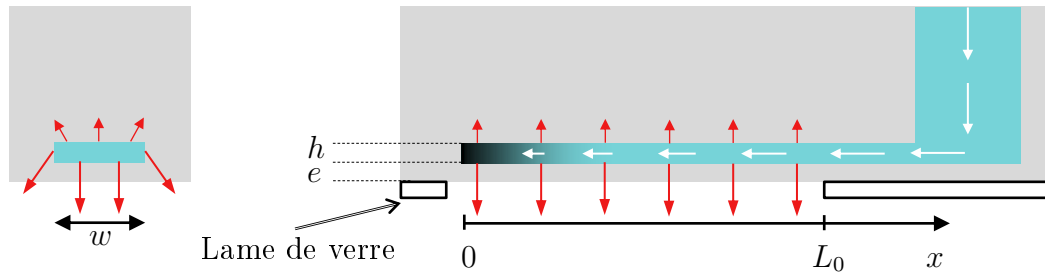


FIGURE 1.6 – Vues en coupe transverse (gauche) et longitudinale (droite) d'un microévaporateur simple : la pervaporation du solvant (flèches rouges) induit un écoulement (flèches blanches) depuis le réservoir ayant pour effet de concentrer le soluté au bout du canal.

## 1.2 Modes de concentration d'un soluté

### 1.2.1 Conséquence de l'écoulement induit

L'écoulement induit est gouverné par la perméation de l'eau à travers la membrane de PDMS elle-même résultant de la différence de potentiel chimique entre l'intérieur et l'extérieur du canal. Pour mettre simplement en équation l'écoulement, nous considérons le canal comme un système unidirectionnel selon la direction  $x$ . Considérons une position d'étude  $x$  comme le montre la figure 1.7. La pervaporation a lieu dans toutes les directions entre la position  $x = 0$  (bout du canal) et la position  $x = L_0$ . Pour  $x > L_0$ , la pervaporation est nulle. Nous considérons deux flux : l'écoulement induit par la pervaporation  $v(x)hw$  et le flux de pervaporation  $q_e$  au travers de la membrane. Par la suite, on considère un canal



de dimensions constantes et suffisamment long et linéaire pour que  $q_e$  ne dépendent pas de la position. Prenons un volume élémentaire de section  $hw$  (avec  $h$  la hauteur et  $w$  la largeur) et de longueur  $dx$  et réalisons un bilan de matière :

$$v(x + dx)hw = v(x)hw + q_e \quad (1.7)$$

avec  $v$  la vitesse d'écoulement le long du canal. On peut en déduire que :

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{q_e}{hw} = -\frac{V_e}{h} = -\frac{1}{T_e} \quad (1.8)$$

avec  $V_e$  une vitesse caractéristique d'évaporation de l'eau au travers du PDMS et  $T_e$  un temps caractéristique.

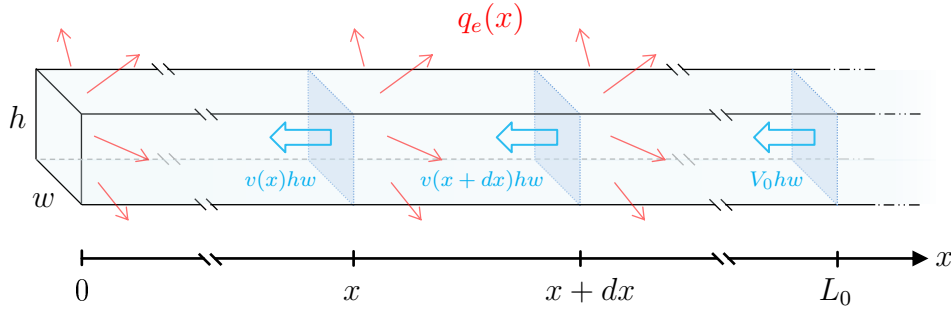


FIGURE 1.7 – Bilan des flux s'appliquant le long d'un canal du microévaporateur.

Le flux d'évaporation  $q_e$  dépend de  $w$ , de  $h$ , de l'épaisseur de la membrane  $e$  ainsi que de l'humidité  $h_e$  de l'air environnant la puce [26].  $T_e$  correspond au temps nécessaire pour vider un volume de canal  $hwL_0$  rempli d'eau. Ce temps caractéristique ne dépend pas de  $L_0$  mais de  $h$ ,  $w$ ,  $e$  et  $h_e$  qui peuvent être contrôlés. Pour s'affranchir de l'humidité, on note  $T_e^{sec}$  le temps nécessaire au dispositif d'étude pour vider l'équivalent d'un canal lorsque l'air situé de l'autre côté de la membrane est sec. Ce temps caractéristique permet la comparaison de différentes expériences réalisées à des humidités différentes :

$$T_e^{sec} = T_e(1 - h_e). \quad (1.9)$$

Grâce à l'équation 1.8, en un point  $x$  du canal entre 0 et  $L_0$ , la vitesse s'écrit :

$$v(x) = -\frac{x}{T_e} \quad (1.10)$$

Au-delà de  $L_0$ , le flux de pervaporation est nul et en tout point  $x > L_0$  la vitesse d'écoulement est constante égale à la vitesse d'entrée dans la zone d'évaporation notée  $V_0$  qui vaut :

$$V_0 = \frac{L_0}{T_e} = \frac{V_e L_0}{h} \quad (1.11)$$

Expérimentalement, la vitesse observée s'écrit [27] :

$$v(x) = -\left(\frac{x}{T_e} + f\right) \text{ pour } x < L_0 \quad (1.12)$$

$$v(x) = -(V_0 + f) \text{ pour } x > L_0, \quad (1.13)$$

avec  $f$  une constante résultant de l'évaporation du bout du canal. En effet, l'eau pervapore également au travers de la surface  $hw$  dans la direction  $-x$  en  $x = 0$ ,  $v(x = 0) \neq 0$ . Cette quantité demeure faible comparée à l'évaporation le long du canal et le rapport entre les deux peut être estimé par le rapport des surfaces d'évaporation  $h/L_0 \ll 1$  : c'est une fuite, décrite d'avantage dans les travaux de Ziane *et al.* [28].

La trajectoire est linéaire dans le réservoir, pour  $x > L_0$ . On peut ainsi représenter la vitesse de l'écoulement en fonction de la position, visible sur la figure 1.8.

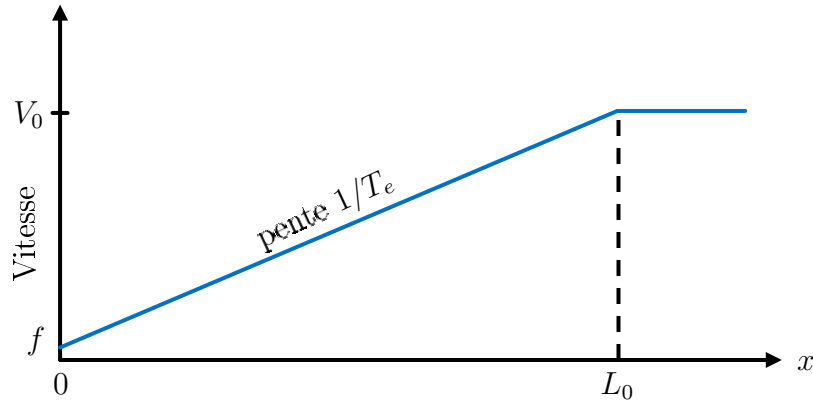


FIGURE 1.8 – Profil de vitesse de l'écoulement induit dans le microévaporateur.

Quelques ordres de grandeur :

- la vitesse d'évaporation  $V_e = 10\text{-}20$  nm/s
- la vitesse d'entrée dans le microévaporateur  $V_0 = 1\text{-}10$   $\mu\text{m/s}$
- le temps d'évaporation  $T_e = 500\text{-}1000$  s
- la vitesse de fuite  $f$  est du même ordre de grandeur que  $V_e$

En intégrant les équations 1.10 et 1.11, nous pouvons définir la trajectoire d'une particule de fluide au sein du microévaporateur :

$$x(t) = L_0 \exp\left(-\frac{t}{T_e}\right) \text{ pour } x < L_0 \quad (1.14)$$

$$x(t) = \frac{L_0}{T_e} t \text{ pour } x > L_0, \quad (1.15)$$

L'écoulement est maintenant connu et défini dans le microévaporateur, il est temps de décrire le processus de concentration de solutés dans un canal.

### 1.2.2 Concentration de soluté

L'écoulement induit est responsable de la concentration de solutés dans le canal : en effet, seule l'eau qui est notre solvant s'évapore, les solutés ne pervaporent pas. Ainsi, le flux entrant alimente le canal en solvant et solutés : dans un volume fixe il y a de plus en plus de solutés, la concentration augmente. Un soluté décrit classiquement une solution contenant des espèces chimiques dissoutes. Par abus de langage, nous allons élargir cette définition aux dispersions de colloïdes ou de nanoparticules pour la suite de la thèse. Il est possible de concentrer des solutés divers et variés dans les microévaporateurs jusqu'à obtention d'un état dense : solutions d'électrolytes [17], solutions de tensioactifs [16], solutions de polymères [29], suspensions colloïdales [18] et suspensions de nanoparticules [30, 31]. Les solutés sont convectés au bout du canal par un flux de convection  $j_c$  défini par :

$$j_c = \phi(x)v(x) \quad (1.16)$$

ou  $\phi$  est la fraction volumique de soluté. Les solutés se concentrent au bout du canal, ce gradient de concentration génère un flux de diffusion du soluté  $j_d$  vers l'entrée du canal dépendant du coefficient de diffusion  $D$  du soluté :

$$j_d = -D\partial_x\phi \quad (1.17)$$

La répartition des particules dans le canal est schématisée sur la figure 1.9. Les zones de prédominance de la diffusion et de la convection sont positionnées de part et d'autre de la position  $x = p$ , position pour laquelle le flux de convection vaut le flux de diffusion. Du côté de l'entrée du canal, la solution est peu concentrée et la vitesse d'écoulement est importante : la convection prédomine. À l'inverse, au bout du canal, la vitesse d'écoulement est faible et la concentration est élevée : la diffusion gouverne. Il est possible de définir  $p$  en ordre de grandeur :

$$j_c(x = p) \approx \phi(p)\frac{p}{T_e} \quad (1.18)$$

$$j_d(x = p) \approx D\frac{\phi(p)}{p} \quad (1.19)$$

D'où on peut déduire :

$$p \approx \sqrt{DT_e} \quad (1.20)$$

Le soluté va ainsi s'accumuler dans une boîte de taille  $p = \sqrt{DT_e}$  qui dépend du temps caractéristique d'évaporation du microévaporateur ainsi que du coefficient de diffusion du

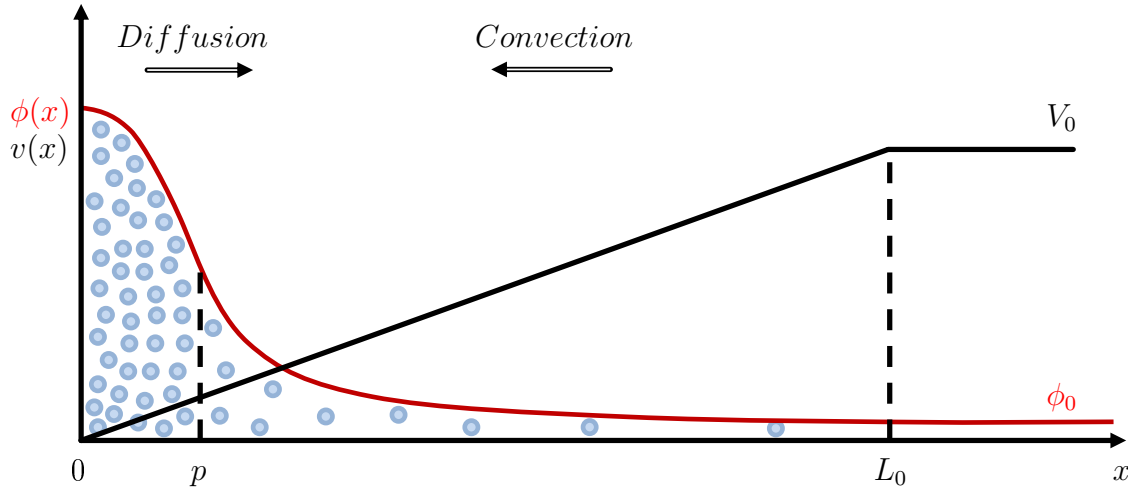


FIGURE 1.9 – En noir, profil convectif de l'écoulement induit. En rouge, profil de concentration des solutés dans un canal résultant de la compétition diffusion/convection.

soluté. C'est ce qu'ont mis en évidence Verneuil *et al.* dans la figure 1.10.a en suivant la concentration d'une dispersion de colloïdes fluorescents dans un canal microfluidique en PDMS ( $w = 55 \mu\text{m}$  et  $h = 10 \mu\text{m}$ ) en mesurant l'intensité lumineuse. Cette dernière augmente au cours du temps dans une boîte de taille  $p \approx 50 \mu\text{m}$ . Leng *et al.* ont étudié l'influence du coefficient de diffusion  $D$  du soluté dans des canaux microfluidiques de taille  $L_0 = 5 \text{ mm}$ ,  $w = 300 \mu\text{m}$  et  $h = 15 \mu\text{m}$  comme représenté sur la figure 1.10.b [17]. Ce coefficient diminue avec l'augmentation de la taille du soluté considéré : les grosses particules de  $1.1 \mu\text{m}$  s'accumulent dans une boîte très petite ( $< 10 \mu\text{m}$ ) alors que les molécules de fluorescéine se concentrent à l'inverse dans une boîte de grande taille ( $> 1 \text{ mm}$ ) pour un profil d'écoulement identique. Il est à remarquer que si  $p > L_0$  alors le microévaporateur ne concentre pas le soluté qui diffuse d'avantage qu'il ne convecte. Ce cas de figure est très rare car il nécessite un grand coefficient de diffusion dans un dispositif qui évapore peu.

Lorsque  $p < L_0$ , il est possible d'estimer l'augmentation de la concentration dans la zone  $p$ . Pour cela, on suit la variation de concentration  $\Delta\phi$  dans le volume  $pwh$  pendant un temps  $\Delta t$ . D'après la conservation de la masse, cette variation de concentration est égale à la solution qui entre en  $L_0$  à la concentration  $\phi_0$  (concentration dans le réservoir) pendant ce temps  $\Delta t$  :

$$pwh\Delta\phi \approx \phi_0 V_0 wh\Delta t. \quad (1.21)$$

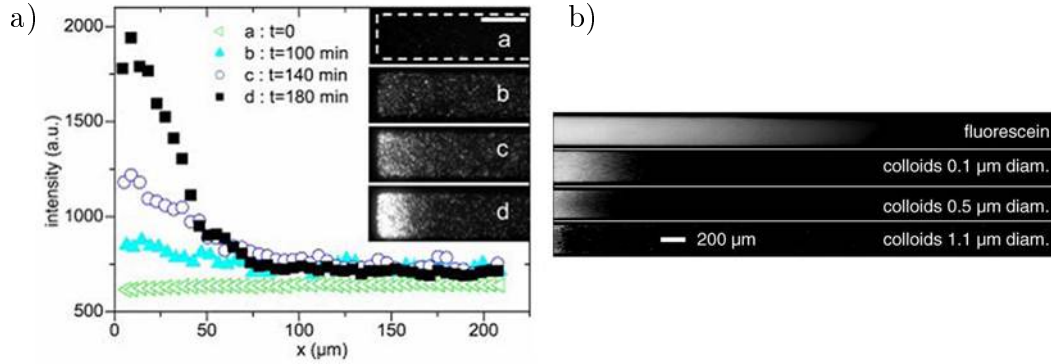


FIGURE 1.10 – a) Suivi de la concentration de traceurs fluorescents par mesure de l'intensité lumineuse en fonction de la position dans le canal à différents instants [14]. Le graphique montre l'évolution du profil de concentration au bout du canal au cours du temps. Encadré : Vue de dessus des images de fluorescence au bout d'un canal de 10  $\mu\text{m}$  de haut et 55  $\mu\text{m}$  de large à différents instants. Échelle : 50  $\mu\text{m}$ . b) Vue de dessus de canaux de 300  $\mu\text{m}$  de large, 15  $\mu\text{m}$  de haut et 5 mm de long dans lesquels des solutés de différentes tailles sont concentrés à l'équilibre. Mise en évidence de l'influence du coefficient de diffusion  $D$  sur la boîte d'accumulation  $p$  [17].

On obtient ainsi :

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta t} = \frac{\phi_0 V_0}{p} = \frac{\phi_0 L_0}{p T_e} \quad (1.22)$$

Cela permet d'estimer la concentration au bout du canal dans le temps. Par exemple, une expérience pour laquelle  $p$  vaut  $L_0/10$ , on peut estimer que la concentration dans la boîte  $p$  au bout d'un temps  $T_e$  vaut 10 fois  $\phi_0$ . Ce calcul simple est alors très utile pour avoir des ordres de grandeur du taux de concentration au bout du canal.

### 1.2.3 Microévaporateur idéal

La description du champ de concentration d'un microévaporateur est complexe car elle nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres pour la plupart évoluant au cours du temps. Ainsi nous allons établir les profils de concentration d'un microévaporateur idéal [32] pour lequel nous affirmons que :

- la pervaporation de l'eau au travers de la membrane est constante au cours du temps,
- les dimensions  $h$ ,  $e$  et  $w$  sont constantes le long du canal,
- le coefficient de diffusion  $D$  des solutés est indépendant de la concentration,
- l'activité du solvant de la solution est constante et égale à 1,

- la viscosité et la densité de la solution sont constantes,
- les solutés ne pervaporent pas à travers le PDMS et ne sont pas soumis à des réactions chimiques,
- la vitesse de fuite  $f$  au bout du canal est nulle,  $v(x=0) = 0$ .

Ces conditions idéales sont essentiellement applicables dans le domaine dilué pour de nombreux fluides complexes.

### 1.2.3.1 Transport de solutés

Le réservoir contient un soluté très dilué, de concentration  $\phi_0$ . Le transport des particules dans le canal va être décrit par la somme des flux de convection et de diffusion exprimés dans la partie précédente :

$$j(x) = -D\partial_x\phi + \phi(x)v(x) \quad (1.23)$$

Par conservation de la matière  $\partial_t\phi + \partial_x j = 0$ , l'équation de la concentration de particules s'écrit :

$$\partial_t\phi = D\partial_x^2\phi - \phi\partial_x v - v\partial_x\phi \quad (1.24)$$

$$\partial_t\phi = D\partial_x^2\phi + \frac{\phi}{T_e} - \frac{x}{T_e}\partial_x\phi \text{ pour } x < L_0, \quad (1.25)$$

Les conditions aux limites sont définies par  $j(x=0) = 0$  et  $j(x > L_0) = j_0$ , où  $j_0$  est le flux entrant dans le réservoir. En adimensionnant les équations par :

$$\begin{aligned} X &= x/L_0 \\ T &= t/T_e \\ \Phi &= \phi/\phi_0 \end{aligned}$$

L'équation de microévaporation (1.25) devient pour  $X < 1$  :

$$\partial_T\Phi = \frac{1}{Pe}\partial_X^2\Phi + X\partial_X\Phi + \Phi, \quad (1.26)$$

où  $Pe$  est le nombre Péclet du microévaporateur et vaut :

$$Pe = \frac{V_0 L_0}{D} = \frac{L_0^2}{p^2}. \quad (1.27)$$

Cette valeur compare la convection et la diffusion d'un soluté. Pour piéger les particules, il est nécessaire que  $Pe \gg 1$ , c'est-à-dire  $L_0 \gg p$ . Nous posons la longueur de la boîte d'accumulation normalisée  $P = p/L_0 = 1/\sqrt{Pe}$ .

Il est possible d'étudier des solutés piégés dans le canal sous un écoulement d'eau (pas de solutés dans le réservoir) : c'est le régime *stationnaire*. À l'inverse, le régime dit *continu* consiste à apporter continuellement du soluté dans le canal. Nous étudierons uniquement ce régime par la suite.

### 1.2.3.2 Régime transitoire

Il est possible de définir deux régimes de concentration des solutés. Le canal ainsi que le réservoir sont initialement remplis de la solution d'étude à la concentration  $\phi_0$ . Dans un premier temps la concentration varie en tout point du canal, c'est le régime transitoire associé à un temps transitoire  $T^* = t^*/T_e$ . Dans les premiers temps, la diffusion est négligeable dans tout le canal et dans la partie  $X \gg P$ , les gradients sont faibles à tout temps, l'équation 1.26 de la microévaporation devient :

$$\partial_T \Phi = X \partial_X \Phi + \Phi, \quad (1.28)$$

dont la solution est :

$$\Phi(X, T) = \exp(T) \text{ pour } T < -\ln X, \quad (1.29)$$

$$\Phi(X, T) = \frac{1}{X} \text{ pour } T > -\ln X. \quad (1.30)$$

Dans tout le canal, la concentration augmente exponentiellement jusqu'à atteindre la rampe hyperbolique  $\Phi(X) = 1/X$  pour  $T < T^*$ . On observe ainsi l'établissement complet d'un régime stationnaire sur la zone  $1 > X > P$  du canal au bout d'un temps  $T^*$  défini par :

$$\Phi(P, T^*) = \exp(T^*) = \frac{1}{P} = \sqrt{Pe} \text{ pour } T^* = -\ln P. \quad (1.31)$$

Ainsi,

$$t^* = \frac{T_e}{2} \ln Pe = T_e \ln \left( \frac{L_0}{p} \right). \quad (1.32)$$

Une fois ce régime stationnaire atteint sur la partie  $1 > X > P$ , cela signifie que la quantité de soluté entrant en  $L_0$  dans cette partie est égale à celle qui entre dans la partie  $P > X > 0$ . Cette dernière ne peut donc pas atteindre de régime stationnaire.

### 1.2.3.3 Régime asymptotique

Après le temps transitoire  $T^*$ , un profil asymptotique de concentration va s'établir dans la zone  $P > X > 0$  où on ne peut pas négliger la diffusion. Le flux de particules adimensionné s'écrit :

$$J(X) = -\frac{1}{Pe} \partial_X \Phi - X \Phi \quad (1.33)$$

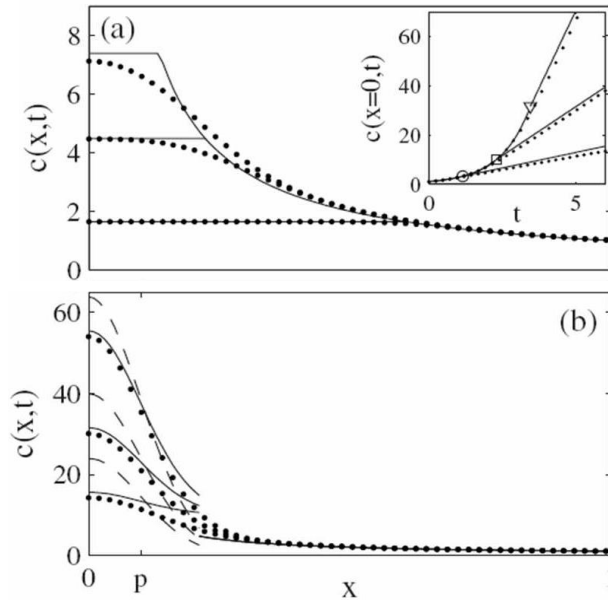


FIGURE 1.11 – Profils de concentration le long du canal au cours du temps. (a) Les lignes continues correspondent aux estimations de  $c(x, t)$  utilisant les équations 1.29 et 1.30 pour  $T = 0.1, 1$  et  $2$ . (b) Pour  $T = 3, 5$  et  $8$ , les lignes discontinues correspondent à l'estimation tirée de l'expression 1.34. (a)(b) Les points représentent les calculs numériques pour les mêmes temps. Le graphe de l'encadré représente l'évolution de la concentration  $c(x, t)$  à la position  $X = 0$  pour  $Pe = 10, 100$  et  $1000$ . Les symboles en forme de rond, carré et triangle indiquent les trois temps transitoires correspondants. Les points représentent les calculs numériques pour les mêmes nombres de Péclet. Toutes ces courbes sont issues de la référence [32].

Salmon *et al.* [32] ont montré que l'expression du profil de concentration peut alors s'écrire :

$$\Phi(X, T) = \sqrt{\frac{2Pe}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}PeX^2\right)(T - T^*) + \sqrt{Pe} \text{ pour } X \ll P \quad (1.34)$$

$$\Phi(X, T) = \frac{1}{X} \text{ pour } X \gg P \quad (1.35)$$

Salmon *et al.* ont calculé ce profil de concentration pour différentes conditions [32]. La figure 1.11 montre l'évolution de la concentration au cours du temps dans un microévaporateur dans le cas où  $Pe = 100$ . Le graphe (a) correspond aux estimations et simulations pour des temps courts  $T = 0.1, 1$  et  $2$  (régime transitoire) et le graphe (b) est tracé pour des temps  $T = 3, 5$  et  $8$  (régime asymptotique).



La variation moyenne de la concentration dans la boîte  $p$  s'écrit :

$$\frac{\Delta\bar{\Phi}}{\Delta T} = \frac{1}{p} \int_0^{+\infty} \Phi(X, T) dx = \sqrt{Pe} + 1 \approx \sqrt{Pe} = \frac{L_0}{p} \quad (1.36)$$

On retrouve l'estimation s'appuyant sur la conservation de la masse effectuée page 32 aboutissant à l'équation 1.22 en unités réelles.

### 1.2.4 Au-delà du microévaporateur idéal

Le modèle décrit précédemment est valable pour des solutions idéales où l'activité de la solution est constante égale à 1 et le coefficient de diffusion du soluté est également constant. Cette approximation est valide dans le régime dilué où les interactions soluté-soluté sont négligeables. Schindler *et al.* [33] ont développé une théorie plus générale de concentration dans le microévaporateur permettant d'obtenir les profils de concentration des solutés ainsi que leur vitesse dans l'espace et le temps au-delà de la limite diluée. Pour cela, ils ont considéré l'effet de l'activité du solvant qui dépend de la concentration du soluté. D'autre part les interactions soluté-soluté, dépendantes de la concentration, influent sur le coefficient de diffusion des espèces. L'activité et le coefficient de diffusion dépendent ainsi tous les deux de la concentration  $\phi$ , et leur modèle s'écrit :

$$\partial_x v(x, t) = -\frac{a(\phi) - h_e}{T_e^{sec}} \quad (1.37)$$

$$\partial_t \phi(x, t) = -\partial_x (\phi v(x) - D(\phi) \partial_x \phi) \quad (1.38)$$

avec  $h_e$  l'humidité.

Cependant la concentration ne peut pas augmenter indéfiniment dans le canal : l'accumulation de soluté va conduire à la nucléation d'un état dense au bout du canal qui va croître le long de ce dernier.

## 1.3 Croissance de matériaux

La figure 1.12 illustre la croissance d'un état dense pour diverses solutions : a) croissance de phase concentrée de tensioactifs [16], b) croissance de cristaux de sels [17] et c) croissance d'assemblage dense de nanoparticules [18]. Cette dernière est caractérisée par un front de croissance dont il est possible de suivre la position notée  $x_d$  en réalisant des séries d'images comme le montre la figure 1.13. Angly *et al.* [31] ont étudié la croissance d'états denses de nanoparticules. La figure 1.13.a représente une image de croissance d'un état dense à différents instants. Les parties b) et c) de la figure 1.13 sont deux exemples de suivi de

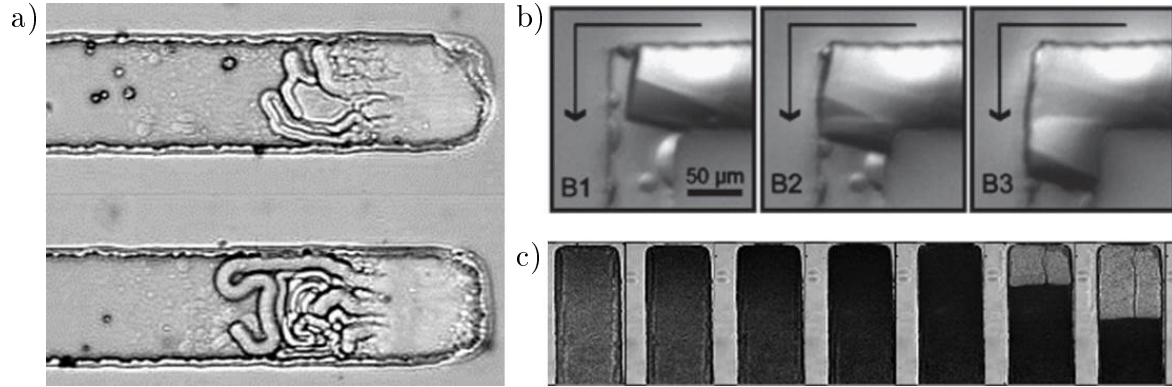


FIGURE 1.12 – Exemples de croissance de matériaux dans des canaux microfluidiques : a) phase dense de tensioactifs [16], b) cristaux de sels [17] et c) assemblage dense de nanoparticules [18].

front pour des canaux de différentes longueurs. Dans le premier cas, il s'agit de particules recouvertes de polymère et dans le second cas les particules ont une écorce de silice. À gauche, les longueurs réelles sont utilisées, à droite elles sont adimensionnées par  $L_0$  et montrent que  $x_d/L_0$  ne dépend pas de  $L_0$ . Cependant chaque série de canaux obéit à un ajustement différent en fonction du temps adimensionné. Le front de croissance de la première série subit un ralentissement exponentiel alors que la vitesse de ce dernier est constante dans le second cas.

Lorsque un matériau croît, selon sa nature, plusieurs cas de figure peuvent se présenter comme le montre la figure 1.14. Sur les deux cas schématisés,  $x_d$  représente la position du front de croissance d'un matériau au sein d'un canal microfluidique comprise entre 0 et  $L_0$ . Dans le premier cas a), la croissance ne perturbe pas la pervaporation de l'eau dans la partie dense. C'est le cas des colloïdes. En effet, ces derniers forment des états denses de compacité inférieure à 100%. Cela signifie que l'eau peut toujours couler au travers de cet état et donc continuer à pervaporer sur l'ensemble du canal. Ainsi, la vitesse d'écoulement de la solution à l'entrée du canal  $V_0$  est constante au cours de la croissance. D'après les travaux de thèse de Merlin [27], dans le cas de colloïdes, aux temps longs la vitesse de croissance de l'état dense est linéaire avec le temps. Pour s'en convaincre, il suffit de dire que pendant un instant  $dt$  le flux de particules entrant en  $x = L_0$  vaut le flux de particules s'accumulant dans l'état dense :

$$\phi_0 V_0 \approx \phi_d V_d \quad (1.39)$$

où  $\phi_d$  est la concentration de l'état dense et  $V_d$  la vitesse de croissance du front. Ainsi :

$$V_d = \frac{\phi_0 L_0}{\phi_d T_e} = \text{constante} \quad (1.40)$$

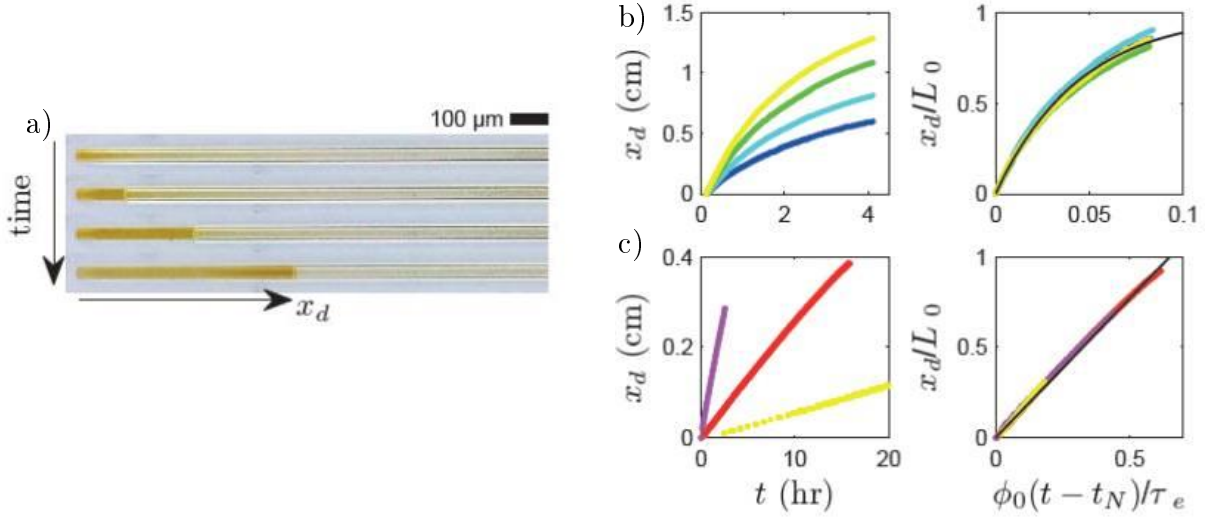


FIGURE 1.13 – a) Croissance de nanoparticules dans un canal microfluidique [31]. b) Position du front de croissance au cours du temps pour des nanoparticules entourées de polymère [31]. c) Position du front de croissance au cours du temps pour des nanoparticules entourées de silice [31].

Dans le cas b), la croissance perturbe l'évaporation puisqu'en  $x = x_d$  l'écoulement est nul. C'est le cas des polymères qui s'applique également aux nanoparticules de l'exemple b) de la figure 1.12. Ainsi la zone qui évapore est diminuée de  $x_d$ . On peut alors définir  $\tilde{V}_0$ , la vitesse d'écoulement en  $x = L_0$  pour une longueur d'évaporation  $\tilde{L}_0 = (L_0 - x_d)$  :

$$\tilde{V}_0 = \frac{L_0 - x_d}{T_e}. \quad (1.41)$$

La vitesse de croissance dans ce cas va s'écrire très différemment toujours en faisant l'approximation de l'équation 1.39. A l'aide de l'équation précédente et en posant  $\dot{x}_d = V_d$ , la vitesse du front de croissance s'exprime :

$$\dot{x}_d + \frac{\phi_0}{\phi_d T_e} x_d = \frac{\phi_0 L_0}{\phi_d T_e} \quad (1.42)$$

La solution de cette équation différentielle de type  $\dot{x} = ax + b$  s'écrit :

$$x_d(t) = L_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\phi_0}{\phi_d} \frac{t}{T_e} \right) \right] \quad (1.43)$$

En résumé, le microévaporateur permet de concentrer continûment des solutés au bout d'un canal microfluidique. Dans le régime dilué, le taux de concentration en bout de canal

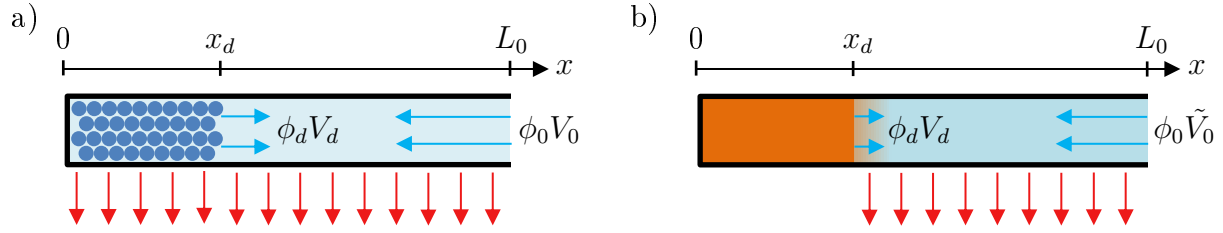


FIGURE 1.14 – Influence de l'état dense sur la pervaporation : a) l'état dense ne perturbe pas l'évaporation, b) l'état dense perturbe l'évaporation.

dépend principalement des caractéristiques géométriques du canal, du taux de pervaporation et de la concentration en soluté dans le réservoir.

Aux temps longs, la concentration en soluté au bout du canal atteint une valeur limite et un matériau croît dans le canal car ce dernier est toujours alimenté par un flux de solutés entrant. Parmi les nombreux précédents travaux effectués, deux cas limites se présentent : (1) une croissance linéaire dans le cas de matériaux constitués de particules colloïdales, et (2) une croissance qui ralentit exponentiellement pour le cas de matériaux denses. C'est ce dernier cas, et plus précisément le cas de solutions de polymères, qui sera le coeur d'étude principal de la thèse.



## Chapitre 2

# Microfabrication

## 2.1 Fabrication du moule

Nous détaillons maintenant la fabrication du dispositif décrit dans le chapitre 1. La première étape consiste à fabriquer un moule qui contient à sa surface les motifs en 3D des canaux microfluidiques souhaités. L'étape suivante consiste à réticuler du PDMS sur le moule, ainsi la matrice polymérique formée va contenir l'empreinte des canaux réalisés (lithographie molle [11]). Ces étapes nécessitent d'être réalisées dans une salle propre pour éviter d'éventuels dépôts de poussières préjudiciables au bon fonctionnement de la puce.

### 2.1.1 Photolithographie

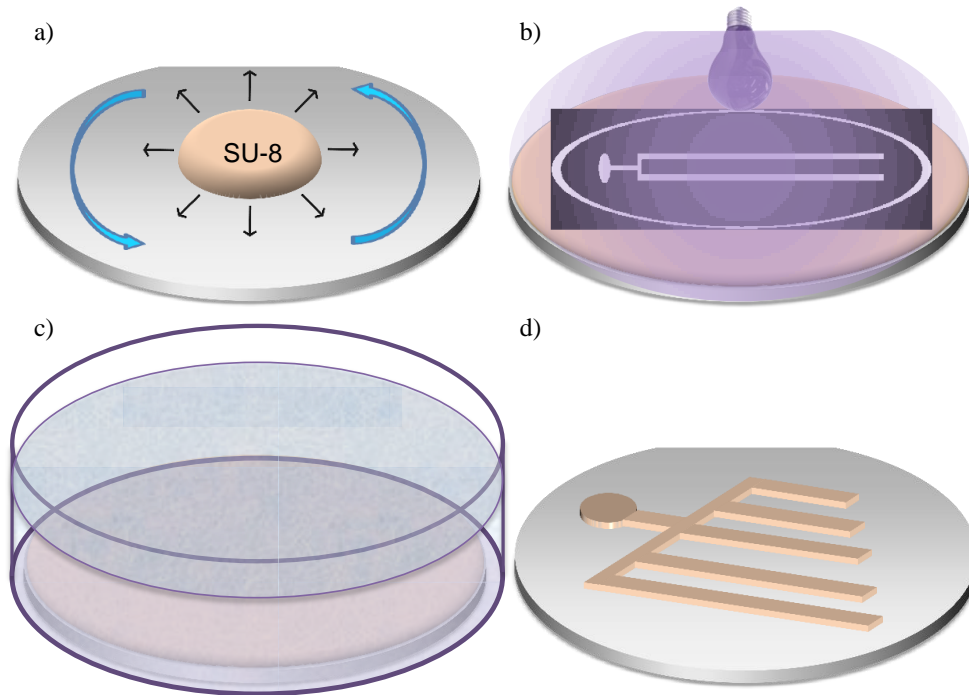


FIGURE 2.1 – Schéma du procédé de fabrication d'un moule de résine négative. a) La résine est étalée à l'aide d'une tournette sur un wafer de silicium. b) La résine est insolée par une lampe U.V. au travers d'un masque : les zones sombres ne laissent pas passer les U.V. contrairement aux motifs transparents (remarque : à l'inverse, pour une résine positive, les canaux sont sombres, le reste étant transparent). c) La résine est plongée dans un bain de développement afin de retirer les zones non-insolées (ou insolée pour une résine positive). d) Motifs souhaités réalisés par microfabrication.

La photolithographie débute comme schématisé sur la figure 2.1.a : de la résine photosensible est étalée sur un wafer de silicium par spin-coating. Les propriétés de la résine ainsi que les conditions d'étalement vont déterminer l'épaisseur homogène réalisée et ainsi la hauteur des motifs. En faisant varier ces paramètres, on peut ainsi contrôler la hauteur de manière reproductible. L'étape suivante décrite sur la figure 2.1.b consiste à insoler avec une lampe U.V. la résine au travers d'un masque contenant des zones noires et transparentes représentant la forme des canaux à réaliser. L'étape précédant la fabrication du moule réside ainsi dans le dessin des motifs. Ce dernier est conçu par ordinateur sous l'éditeur de dessin vectoriel CleWin. Il est ensuite imprimé sur film transparent avec une résolution de 19000 dpi. Il convient ensuite de retirer le surplus de résine à l'aide d'un bain de développement (voir 2.1.c) qui n'est autre qu'un bon solvant pour ce surplus. Il reste ainsi les motifs souhaités comme le représente le schéma 2.1.d (attention les motifs ne sont intentionnellement pas à l'échelle sur le schéma). Chaque résine possède son propre protocole que l'on peut adapter au besoin.

### 2.1.2 Moule SU-8 et Moule AZ40XT

Les résines utilisées durant la thèse sont soit négatives : la partie insolée reste, comme la gamme SU-8 3000 de MicroChem, soit positives : la partie insolée est retirée, comme l'AZ40XT.

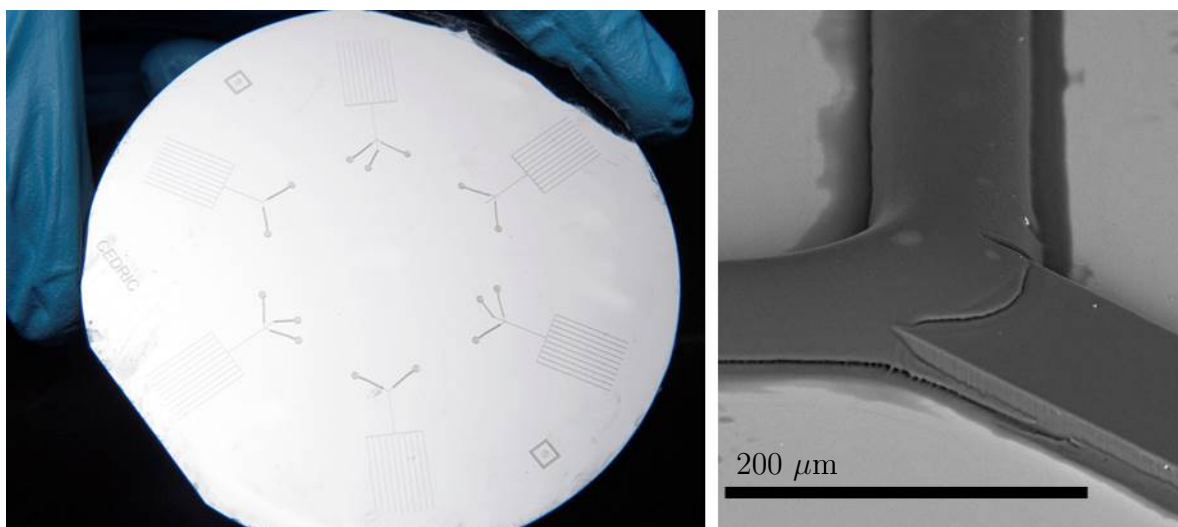


FIGURE 2.2 – Gauche : Wafer de silicium de 4 pouces de diamètre supportant des séries de canaux 3D. Droite : Imagerie MEB représentant une jonction entre résine SU-8 de section rectangulaire (en bas à droite) et résine AZ40XT de section arrondie (haut et gauche).



La résine la plus utilisée pendant la thèse est la SU-8 3025 qui, comme son nom l'indique, permet d'obtenir  $25\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur lorsqu'elle est spin-coatée à 3000 tr/min. Après étalement de la résine à 3000 tr/min, c'est l'étape dite de soft-bake (SB) : le wafer est déposé sur une plaque chauffante à  $95^\circ\text{C}$  pendant 12 minutes dans le but d'évaporer le solvant et ainsi densifier la résine qui ne coule plus. De ce fait, on peut alors disposer le masque au contact de la résine sans la dégrader. Ce contact est nécessaire pour insoler dans des conditions idéales : si le masque est trop éloigné, les frontières des canaux sont mal définies. Pour cet exemple, on effectue une insolation de 7 sec avec une lampe de capacité  $35\text{ mW.cm}^{-2}$ . Un deuxième recuit appelé post-exposure-bake (PEB) à  $95^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes est nécessaire pour activer la réticulation de la résine insolée. Il faut faire attention au choc thermique pouvant fissurer les canaux, c'est pourquoi durant les 30 premières secondes le wafer est maintenu à une distance d'un peu moins de 1 mm à l'aide d'une pince à wafer. Une fois le recuit terminé, ce dernier est plongé dans du PGMEA (Propylène Glycol Monométhyl Éther Acétate) qui est un bon solvant de la résine non-insolée. Bien évidemment, les temps de cuisson, d'insolation et de développement sont conditionnés par l'épaisseur de résine et les valeurs mentionnées ci-dessus sont ici à titre d'exemple. On obtient ainsi un moule positif des canaux désirés qui résiste à la plupart des solvants. La forme 3D de ces derniers est une sorte de 2D expansé visible sur l'image gauche de la figure 2.2.

Le mode de fabrication de canaux en résine AZ40XT de même hauteur est sensiblement le même à ceci près que la température de recuit est plus élevée :  $125^\circ\text{C}$  pour le SB puis  $105^\circ\text{C}$  pour le PEB. La grande différence vient du fait qu'elle soit positive : la partie insolée est détériorée et enlevée lors du développement. Cela signifie que les canaux restants sur le wafer sont simplement faits de résine dont le solvant a été évaporé. Ces derniers sont alors beaucoup moins robustes aux solvants que la SU-8 réticulée. L'intérêt de les utiliser repose sur la capacité de fluage de cette résine qui se traduit par une forme arrondie des canaux lorsqu'ils sont chauffés à  $126^\circ\text{C}$  comme le montre l'image MEB à droite sur la figure 2.2. L'écart de température étant plus conséquent que pour la résine précédente, il convient de manipuler avec davantage de précautions, la résine étant plus sensible aux chocs thermiques. C'est pourquoi, lors des différents recuits, il convient de poser le wafer sur la plaque de cuisson en deux étapes : 30 secondes à un peu plus d'un millimètre puis 30 secondes à un peu moins d'un millimètre ; idem pour le retirer. Pour l'étape du fluage, après divers tests, il s'avère que la meilleure option est de déposer le wafer sur la plaque chauffante à  $105^\circ\text{C}$  puis d'effectuer une rampe thermique jusqu'à  $126^\circ\text{C}$ , maintenir cette température 20 minutes puis de laisser refroidir la plaque chauffante lentement jusqu'à une température inférieure à  $80^\circ\text{C}$  afin de s'affranchir de toute fissure. La hauteur des canaux au centre initialement de  $25\text{ }\mu\text{m}$  augmente jusqu'à  $32\text{ }\mu\text{m}$  environ. Cette propriété de fluage

indispensable au fonctionnement de puces spécifiques sera étudiée plus en détail dans le chapitre 4.

### 2.1.3 Moules complexes

Il est possible de réaliser des canaux plus complexes que ceux précédemment décrits. Cela se traduit par des canaux composés de différentes couches de résines superposées les unes sur les autres comme le montre les images MEB de la figure 2.3. En effet, avant de passer à l'étape de développement il est possible d'étaler une nouvelle couche de résine qui va subir à son tour le même protocole que la précédente avec un masque différent pour venir rajouter des nouveaux motifs par dessus les précédents. Ces derniers sont plus petits que les motifs précédents car s'ils sont plus larges, toutes les couches sous-jacentes vont être insolées et on perd alors l'intérêt de faire du multi-couche. Pour réaliser ces canaux complexes, il est nécessaire d'effectuer une étape d'alignement entre les zones insolées et le nouveau masque pour chaque nouvelle couche afin d'obtenir les motifs aux emplacements désirés. On utilise pour cela des motifs dits d'alignement. Cette étape nécessite un aligneur : la lampe U.V. est équipée d'une partie microscopie permettant des alignements jusqu'au micron. Une fois l'ensemble des couches réalisées, on peut alors procéder à l'étape de développement pour toutes les couches en même temps et finir le protocole classiquement. Un bon exemple d'utilisation est la réalisation de chevrons utiles au mélange de solutions dans les puces en PDMS finales [34].

Il est également possible de réaliser des canaux constitués des deux résines comme le montre l'image MEB 2.2 dans le but de passer d'une forme arrondie à rectangulaire ou inversement (voir chapitre 4). D'un point de vue expérimental, cela revient à dire qu'il faut réaliser entièrement un protocole puis entièrement le second avec une étape d'alignement. On se rend alors compte que les premiers motifs réalisés vont subir les deux bains de développement. Plonger des canaux en AZ40XT dans le PGMEA conduit au minimum à une dégradation de surface de ces derniers voire leur dissolution complète. Il est donc impossible de réaliser les canaux en AZ40XT en premier. En revanche, la résine SU-8 résiste très bien au bain de développement de la résine positive. Le premier test s'est donc orienté vers la réalisation de canaux SU-8 suivi par le protocole AZ40XT. Le résultat concluant mais pas entièrement satisfaisant a mis en avant un problème de bulles apparaissant lors du SB de l'AZ40XT juste au dessus des canaux SU-8. L'hypothèse selon laquelle des résidus de solvants non-évaporés à 95°C se volatilisent à 125°C et de ce fait forment des bulles dans l'AZ40XT encore liquide a été retenue. C'est ainsi qu'une étape de recuit intermédiaire des canaux SU-8 seuls à 125°C pendant 10 minutes a été ajoutée. Cela a effectivement permis de réaliser le protocole AZ40XT sans problème et ainsi de réaliser des canaux changeant

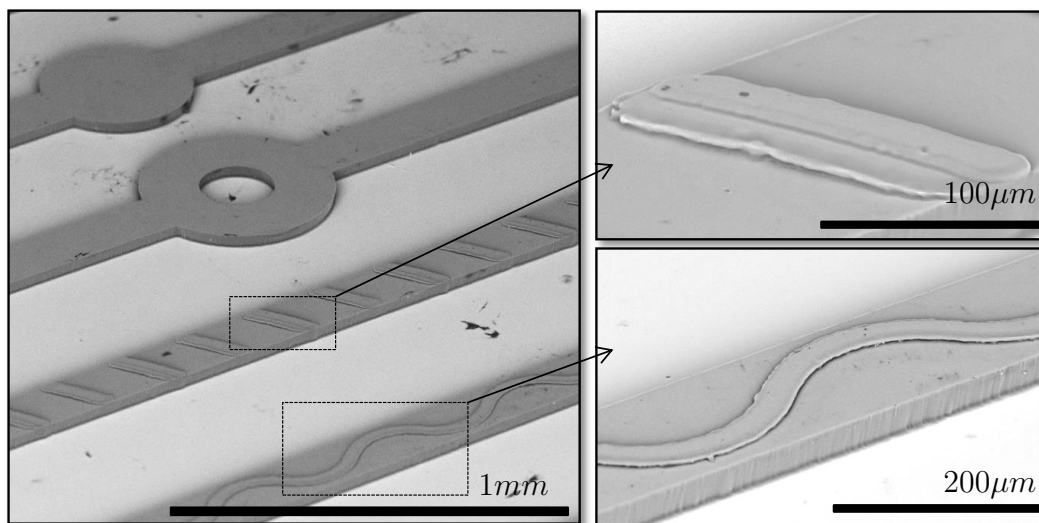


FIGURE 2.3 – Gauche : Wafer de silicium supportant des séries de canaux 3D de  $30\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur surmontés d'autres motifs d'épaisseur plus faible. Droite : zoom sur les encadrés noirs contenant plusieurs niveaux de résines : 3 niveaux de résine en haut et 2 niveaux de résine en bas.

de sections dans la longueur.

## 2.2 Fabrication du microévaporateur par "lithographie molle"

Le polymère réticulable utilisé pour la fabrication du microévaporateur est le plus courant des polyorganosiloxanes : le polydiméthylsiloxane noté PDMS. Nous avons travaillé avec le PDMS Dow Corning Sylgard 184 qui est couramment utilisé en microfluidique pour ses propriétés de moulage et sa transparence dans le visible. Cela permet de mettre en forme les canaux souhaités et de regarder optiquement à l'intérieur à l'aide de microscopes. Pour la formation de matériaux nous utilisons en plus la propriété de pervaporation de l'eau au travers de ce dernier décrite dans le chapitre 1.

### 2.2.1 Méthode générale

La fabrication du microévaporateur se fait à l'aide du moule fabriqué par photolithographie décrit dans la partie précédente. Tout d'abord, il convient de préparer du PDMS : il est conditionné en deux parties : une huile silicone et un réticulant. On mélange clas-

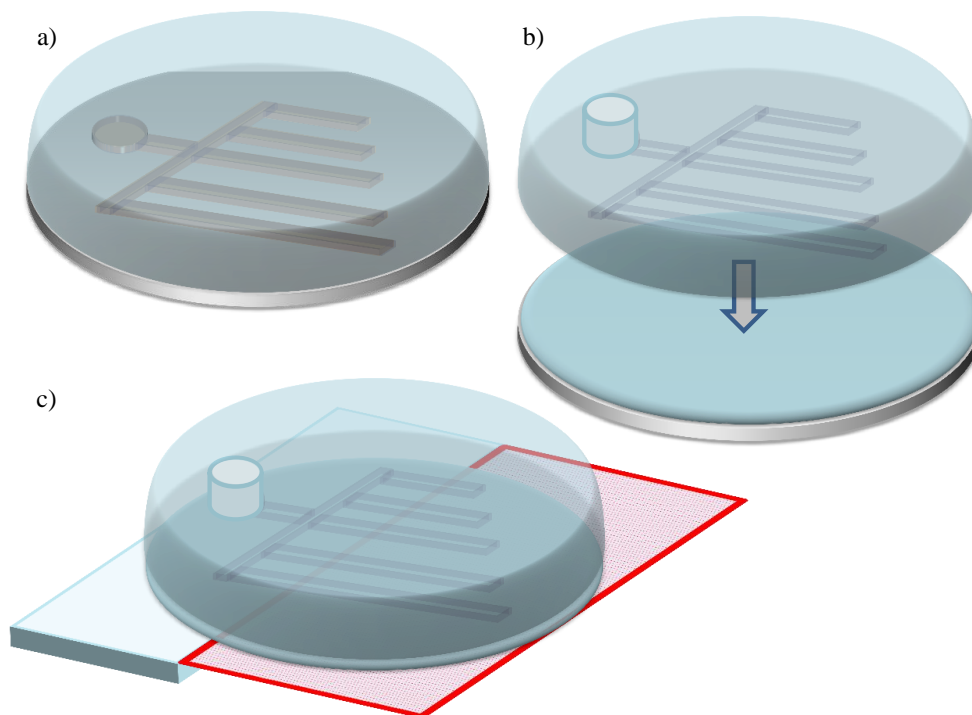


FIGURE 2.4 – Schéma du procédé de fabrication d'un dispositif en PDMS : a) le PDMS réticule sur les motifs du wafer de silicium. b) le bloc contenant l'empreinte des canaux et percé à son entrée est collé sur une membrane ayant pour effet de fermer les canaux. La seule entrée restante est le trou percé. c) L'ensemble est reporté sur lame de verre. La zone rouge est la zone d'évaporation. La longueur de canal située dans cette zone définie  $L_0$ .

siquement ces deux éléments dans un verre en plastique dans un ratio 1/10 en masse (1 dose massique de réticulant pour 10 doses massiques de base). Le fait de mélanger ces deux éléments visqueux piège des bulles d'air qu'il faut éliminer via un dégazage. En effet, s'il y a des bulles d'air à l'intérieur de la puce finale en PDMS, cela peut altérer la forme des canaux dans la matrice car le PDMS va mouler l'ensemble (canaux + bulles) dans le cas où ces dernières sont proches des canaux. Si ces bulles ne sont pas proches des canaux, elles vont gêner optiquement les acquisitions d'images au microscope en déformant l'image via un effet loupe. Ce mélange dégazé est alors coulé sur le moule (dans une boîte de pétri) comme le montre la figure 2.4.a. Une fois le mélange effectué, le PDMS commence à réticuler mais la cinétique est très lente à température ambiante, de l'ordre de la journée. C'est pourquoi on place l'ensemble à l'étuve à 65°C pendant 45 minutes pour avoir un PDMS réticulé rapidement. Il suffit ensuite de découper la zone d'intérêt sur le wafer à l'aide d'un scalpel en prenant garde de ne pas abîmer le wafer car celui-ci peut resservir

autant de fois que nécessaire s'il n'est pas détérioré. Il ne reste plus alors qu'à décoller la partie qui nous intéresse appelée bloc. Pour démouler plus facilement, il est possible d'effectuer un traitement sur le wafer et ses canaux à l'hexadiméthylsilazane (HMDS). Ce dernier est vaporisé au dessus du wafer dans une enceinte chauffante fermée (95°C environ pendant 8 minutes). Ainsi, le PDMS n'a plus aucune affinité avec le moule et se démoule très facilement.

Afin de pouvoir utiliser la puce finale en PDMS, il faut percer des trous dans la partie bloc au niveau des emplacements prévus, voir figure 2.4.b. On peut également observer sur ce schéma que l'on vient coller le bloc de PDMS réticulé sur une membrane également réticulée afin de fermer les canaux. Cette membrane est préalablement réalisée par spin-coating sur wafer vierge en même temps que l'on coule le PDMS dans la boîte de pétri. Les conditions sont telles qu'à 3000 tr/min on obtient une membrane de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour coller ce bloc, il existe plusieurs voies décrites dans les paragraphes suivants : collage plasma ou collage par gradient. Quelque soit la méthode utilisée, l'étape suivante est la mise à l'étuve à 65°C pour 2 h minimum pour augmenter ou finaliser l'adhésion selon la méthode. On peut ensuite retirer la puce (bloc + membrane) puis venir la déposer ou coller par plasma sur des lames de verre. La figure 2.4.c représente cette étape et la zone d'évaporation est représentée en rouge, la partie au contact de la lame de verre n'évapore pas ou peu (voir chapitre 1).

L'étape de collage la plus facile d'utilisation nécessite un nettoyeur plasma dont on se sert pour activer les surfaces des deux éléments de PDMS ce qui va permettre la création de liaisons covalentes Si-O-Si entre ces deux parties lors du collage. Cet effet d'activation est temporaire, il faut coller rapidement les deux éléments après leur sortie du plasma cleaner. Ce plasma a également pour effet de créer des groupement silanol SiOH ce qui va avoir pour effet de rendre temporairement le PDMS hydrophile et donc changer ses propriétés de mouillage. Pour des raisons de reproductibilité de remplissage des canaux, les puces ont toujours été fabriquées la veille de leur utilisation, l'hydrophilie temporaire ayant complètement disparue.

Un collage plus robuste dit par diffusion de réticulant [20] comprend deux éléments de PDMS avec des ratios de réticulant différents. La membrane réalisée en 1/12 et le bloc en 1/7 vont être collés par diffusion de réticulant. Cela nécessite une cuisson partielle des éléments : ils doivent être juste *cuits* pour que le réticulant puisse migrer entre les couches. Autrement dit, le PDMS est suffisamment réticulé pour avoir une tenue mécanique mais n'est pas entièrement réticulé. Pour le bloc, 30 minutes suffisent et environ 10 minutes pour la membrane. Il est nécessaire de vérifier l'état de la membrane pendant la cuisson à l'aide par exemple d'une pince à wafer : en appuyant faiblement sur une zone de la membrane que l'on n'utilisera pas, on peut déterminer l'avancement de la cuisson. Si des fibrilles de PDMS

sont présents en retirant la pince alors la cuisson n'est absolument pas suffisante car il n'y a aucune tenue mécanique. Quelques minutes plus tard, on n'observe plus ces fils mais si le PDMS marque irréversiblement, c'est-à-dire si la marque ne disparaît pas en quelques secondes, la tenue mécanique est toujours insuffisante. Si la membrane est facile à marquer mais que cette dernière disparaît rapidement alors on se situe dans le créneau d'une minute environ qui conduira au collage idéal. Enfin, une rigidité excessive de la membrane signifie que l'on a trop attendu pour la retirer de l'étuve. C'est le collage le plus utilisé pendant ces trois années de thèse.

Le collage par gradient ou plasma permet de fermer des séries de canaux ce qui rend la puce extrêmement pratique d'utilisation lors du remplissage de ces derniers. Pour effectuer ce remplissage, on utilise un tube de diamètre légèrement supérieur au trou formé dans la puce, rempli de la solution d'étude. Brancher ce tube à l'entrée va entraîner le piégeage d'air dans la puce qui ne possède qu'une entrée. Il est donc nécessaire de chasser l'air si l'on souhaite étudier l'évaporation de la solution. Pour cela, on va exploiter la propriété de pervaporation de l'air au travers du PDMS. En appliquant une surpression dans le tube branché via une seringue, on va être capable d'enlever l'air contenu dans la puce en quelques minutes. Afin d'accélérer le processus, il est possible de préalablement dégazer la puce ce qui va avoir pour effet de retirer l'air contenu dans le PDMS. Ainsi, lors du remplissage, le PDMS va être capable de pomper plus rapidement l'air contenu dans la puce.

### 2.2.2 Puce adaptée à "l'extraction" de matériaux

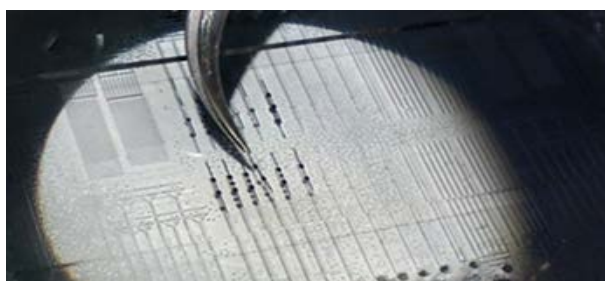


FIGURE 2.5 – Extraction de matériaux polymériques formés dans une puce PDMS à l'aide d'une pince de précision

Les deux collages précédents sont parfaits pour l'étude de concentration de divers solutés à l'intérieur des canaux. Dans le cadre de la thèse, l'étude ne porte pas uniquement sur les modes de concentration de solutés mais également sur les propriétés des matériaux formés. De ce fait, il est indispensable de pouvoir extraire les matériaux une fois formés. La première

étape consiste à déconnecter le tube et assécher les entrées des canaux à l'aide d'une pointe de papier absorbant. Après quelques heures, on peut retirer le matériau. Malheureusement, il est impossible de décoller une membrane collée par gradient et extrêmement difficile pour celles collées par plasma. Le meilleur moyen restant est de venir piquer le matériau au travers de la membrane comme sur la figure 2.5 qui va alors se déchirer en même temps qu'on tire sur le matériau. Ces deux puces ne permettent pas de récupérer le matériau sans contrainte pour ce dernier. Il a donc été impératif de trouver un nouveau dispositif capable de réaliser l'évaporation à l'identique tout en permettant la récupération des matériaux sans détérioration.

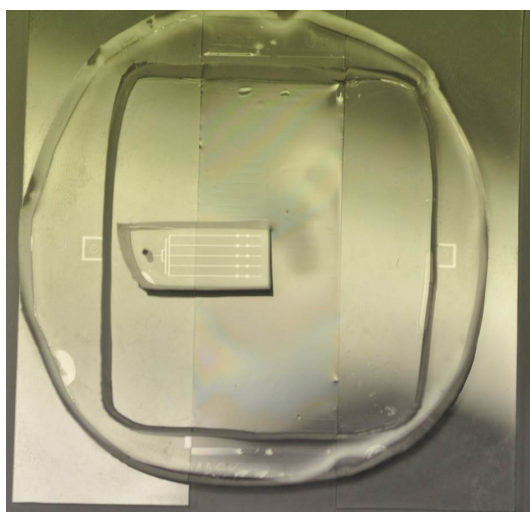


FIGURE 2.6 – Dispositif PDMS sans collage : le contour a servi à récupérer la membrane et l'ensemble est reporté sur deux lames de verre. Ainsi, la membrane est suspendue entre ces lames et peut recevoir un bloc (ou d'avantage) contenant une série de canaux.  $L_0$  est définie par la longueur comprise entre le bout d'un canal et le bord de la lame de verre qui supporte ce canal.

Une façon de fermer une puce est tout simplement d'appliquer le bloc sur la membrane en utilisant l'affinité existante entre des surfaces propres de même nature. Il faudra alors être extrêmement précautionneux lors de la manipulation et l'utilisation de la puce car une faible surpression à l'intérieur du canal peut conduire au décollement irréversible des deux parties de PDMS. La grande utilité de cette méthode est justement de pouvoir réouvrir la puce après évaporation des matériaux afin de les récupérer intacts. L'idée paraît simple, la réalisation beaucoup moins car cela complexifie fortement les étapes de fabrication. Dans le cas des méthodes de collage par gradient ou plasma, la membrane est retirée du wafer silicium car elle est collée au bloc, ainsi lorsque l'on tire sur le bloc elle vient avec ce dernier.

Si maintenant on applique sans collage le bloc sur la membrane, l'affinité existante entre ces deux éléments demeure plus faible que l'affinité entre la membrane et le wafer, même en ayant effectué un traitement HMDS décrit précédemment.

Découper le contour du bloc PDMS s'est avéré être une bonne solution pour récupérer cette membrane. La figure 2.6 montre la partie du bloc découpée : ce contour va être collé par collage plasma sur la membrane. On se retrouve ainsi avec une membrane suspendue au centre du bloc contour, fragile à manipuler et donc à reporter avec grandes précautions sur des lames de verre. Après sortie de l'étuve, on pourrait imaginer reporter le reste du bloc tel quel mais en cas de surpression dans une seule série de canaux conduisant au décollement de la membrane, c'est toute la puce qui pourrait finir par se décoller. C'est pourquoi chaque série de canaux est découpée puis reportée indépendamment les unes des autres comme on peut le voir sur la figure 2.6. Après évaporation il devient très simple de retirer chaque bloc au besoin, les matériaux évaporés restant le plus souvent dans cette partie du PDMS. Le stress subit par les matériaux formés est minimal lorsqu'on les prend à la pince de précision voir nul lorsqu'on les transforme en matériaux bicouches (voir chapitre 3) car dans ce cas, ils ne sont même pas retirés du bloc PDMS.

## 2.3 Étalonnage du dispositif

Les dispositifs microfluidiques sont à usage unique puisque détruits lors de la récupération des matériaux. Ainsi tester un paramètre nécessite plusieurs puces qui ne sont pas parfaitement identiques. De ce fait, il est nécessaire d'utiliser les grandeurs adimensionnées telles que  $X$  et  $T$  pour les comparer. Il est donc indispensable de connaître la longueur de canal  $L_0$  et le temps nécessaire à l'évaporation d'un volume de canal  $T_e$  pour chaque canal. C'est l'étalonnage.

### 2.3.1 Étalonnage par suivi de ménisque

Le principe de l'étalonnage par ménisque consiste à remplir la puce d'eau via le tube branché dans le trou percé. Le tube est ensuite débranché et le trou rempli d'eau est asséché. Le dispositif continue à pomper et l'air va rentrer dans les canaux : un ménisque d'air va de ce fait entrer dans la puce jusqu'à assèchement complet de cette dernière. D'après l'équation 1.15, la vitesse dans la partie  $X > L_0$  est constante et vaut  $V_0 = L_0/T_e$ . Cette vitesse peut être déterminée en réalisant une séquence d'images à intervalle régulier de cette partie du canal à l'aide d'une caméra CCD Hamamatsu sous loupe binoculaire. Comme le montre la figure 2.7.a, il est facile d'observer la position de ce ménisque. Nous avons décidé de détecter ce ménisque via un code Matlab : il soustrait deux images successives et



récupère la valeur du maximum (ou minimum) d'intensité le long du canal correspondant à l'avancée du ménisque. Une vitesse en pixels/image est obtenue. Connaissant la fréquence d'acquisition d'images imposée, la vitesse peut être traduite en pixels/sec. Pour obtenir des mètres par seconde, il est possible d'utiliser une mire (lame de verre contenant des longueurs connues imprimées). Une image de la lame est faite au même grandissement, on obtient ainsi la conversion pixel-mètres. Sur la figure 2.7.b est représentée la position du ménisque en fonction du temps. L'ajustement est une droite signifiant une vitesse constante dans cette zone : c'est  $V_0$  qui correspond à la pente de cette droite. La mire peut également être utilisée pour déterminer  $L_0$  en mètre. Il ne reste alors plus qu'à utiliser ces valeurs pour déterminer  $T_e$ . Nous connaissons ainsi les paramètres caractéristiques de notre dispositif.

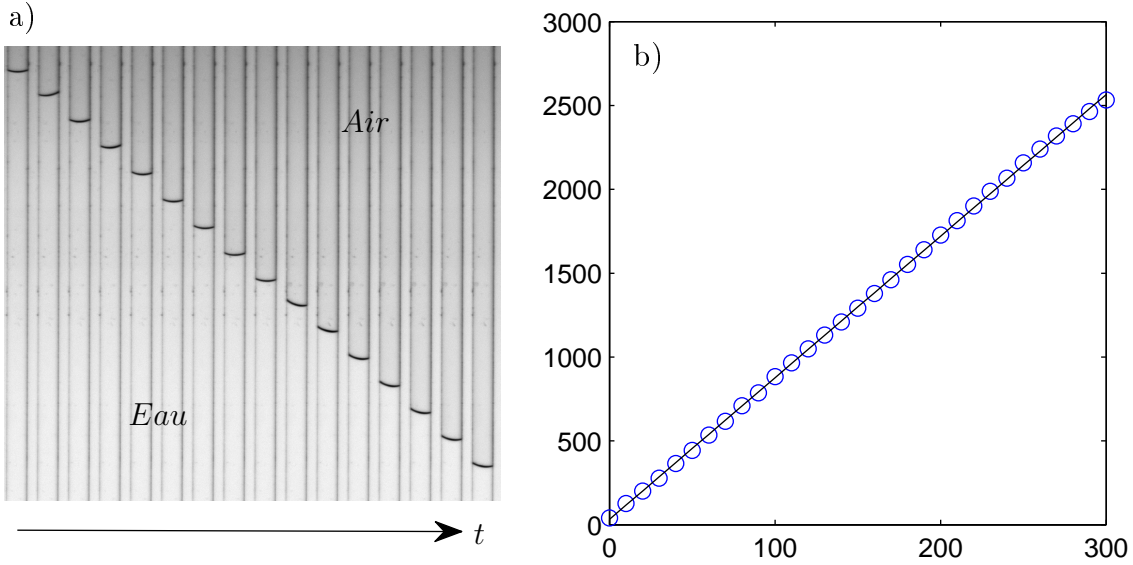


FIGURE 2.7 – a) Série d'images d'un canal compris entre le réservoir et  $x = L_0$ . Le ménisque d'air est visible. b) Tracé de la position du ménisque (en  $\mu\text{m}$ ) au cours du temps en secondes (ronds bleus).

### 2.3.2 Étalonnage in-situ par le soluté

L'étalonnage dit in-situ repose sur l'équation qui décrit l'augmentation exponentielle de la concentration aux premiers instants :

$$\phi(X, t) = \phi_0 \exp \frac{t}{T_e} \quad (2.1)$$

Le système d'étude est ainsi calibré par la solution d'étude elle-même dans les conditions de l'expérience. De plus, cela évite de remplir les canaux d'eau une première fois, la puce

est donc moins manipulée et cela représente un gain de temps important.

Cette technique expérimentale sera plus amplement expliquée dans les expériences présentées dans les chapitres suivants.

## 2.4 Vannes microfluidiques

### 2.4.1 Principe

Une vanne est un dispositif qui permet d'arrêter ou modifier le débit d'un fluide. Dans le domaine microfluidique, il s'agit de modifier l'écoulement d'un fluide dans un canal fabriqué dans une matrice déformable comme le PDMS. Quake et ses collaborateurs [20] ont utilisé les techniques de lithographie molle et la déformabilité du PDMS pour réaliser une vanne intégrée dans un système PDMS. Pour cela, deux canaux sont mis en jeu : le premier contenant la solution d'étude et le second situé perpendiculairement juste au-dessus du précédent à une distance de l'ordre de l'épaisseur d'un canal comme le montre la figure 2.8.a. Lorsqu'une pression suffisante est appliquée dans ce dernier canal, celui-ci va se déformer et écraser le canal situé en-dessous jusqu'à sa fermeture. Fermer un canal classique avec une section rectangulaire conduit à l'observation de fuites au niveau des angles. Ainsi, pour avoir une fermeture totale, il est nécessaire que le canal situé en-dessous soit arrondi. La figure 2.8.b montre un canal contenant un colorant en position ouverte puis fermée.

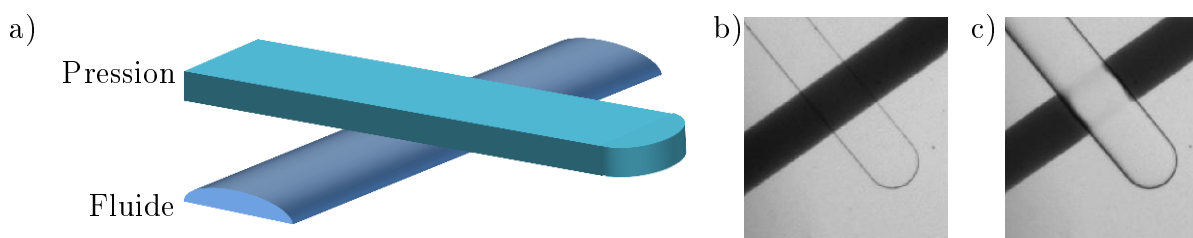


FIGURE 2.8 – a) Schéma d'une vanne de Quake composée de deux canaux : un canal dans lequel on peut appliquer une pression conduisant à la fermeture du deuxième contenant le fluide dont on souhaite contrôler le débit. b) et c) Vanne réalisée dans une matrice PDMS en position ouverte (b) et fermée (c) visible grâce au fluide coloré que contient le canal du dessous.

En 2002, Quake *et al.* ont développé des puces microfluidiques complexes composées de milliers de vannes microfluidiques permettant le confinement de fluides dans des chambres microfluidiques [35]. La figure 2.9.a extraite de leur publication montre la complexité du dispositif réalisé. Pour faciliter la visualisation de la puce, les canaux ayant la même fonc-

tion ont été remplis d'un même colorant. Cet outils contient 256 chambres de réactions d'un volume inférieur au nanolitre : la deuxième partie de la figure 2.9 en montre le fonctionnement. Les 2 canaux verticaux remplis de réactifs violet et jaune sont reliés aux canaux horizontaux initialement fermés en 3 points grâce aux vannes microfluidiques donnant cet aspect *d'échelle à un seul montant central*. Les *barreaux* vont ensuite être séparés par fermeture horizontale des vannes microfluidiques au niveau du *montant de l'échelle*. Il en résulte des chambres isolées par fermeture de vannes tout autour d'elles. Le point de fermeture situé entre les deux chambres est ensuite relâché permettant le mélange des deux réactifs. Après réaction, il est possible de récupérer les produits souhaités en sélectionnant le compartiment à ouvrir.

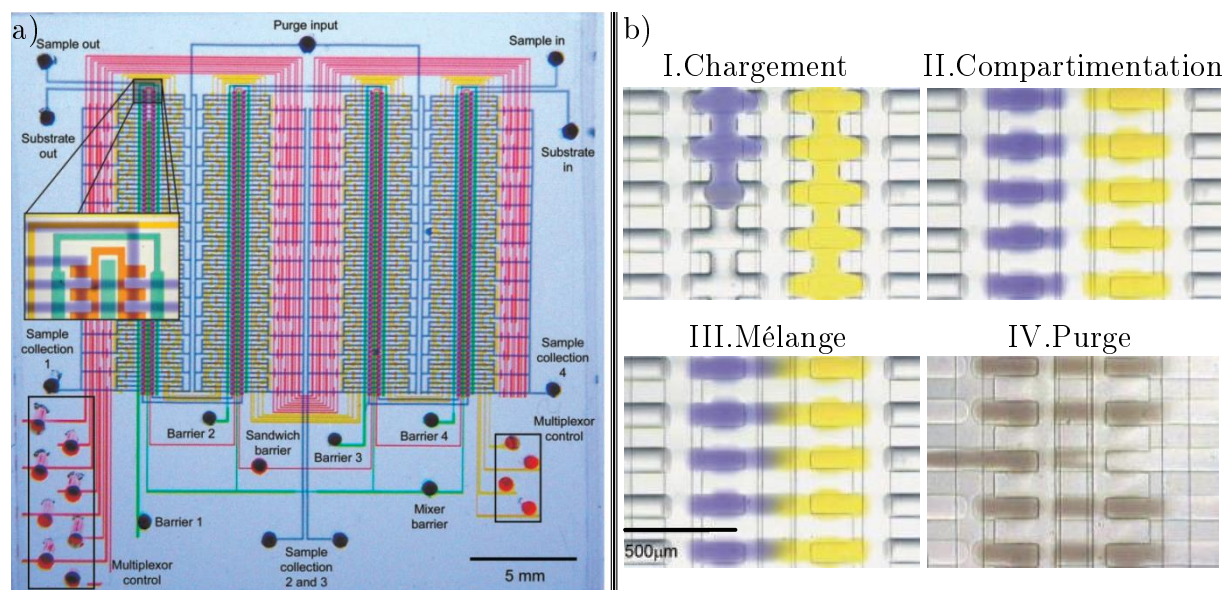


FIGURE 2.9 – a) Dispositif complexe composé de nombreux jeux de vannes issu des travaux de Quake *et al.* [35]. b) Exemple d'utilisation du dispositif [35] : I. Chargement : 3 canaux sous pression ferment les canaux horizontaux en trois points conduisant à deux séries en forme aspect *d'échelle à un seul montant central* rempli de réactifs. II. Compartimentation : 4 canaux horizontaux sous pression isolent des compartiments. III. Mélange : La pression du canal vertical central est relâchée conduisant au mélange des réactifs. IV. Purge : les produits sont évacués par la gauche. Il est possible de choisir le(s) compartiment(s) d'intérêt.

Dans des travaux précédents, Quake *et al.* ont montré que l'activation de vannes successives permet de déplacer le fluide contenu dans le canal situé en dessous (voir figure 2.10.a) : c'est un système de pompage [20] de type pompe péristaltique. Ils ont également fabriqué

une micro-pompe rotative [36] fonctionnant à l'aide de micro-vannes dont le schéma et le dispositif sont présentés sur la figure 2.10.b. Cela permet de mélanger des composés diffusant peu.

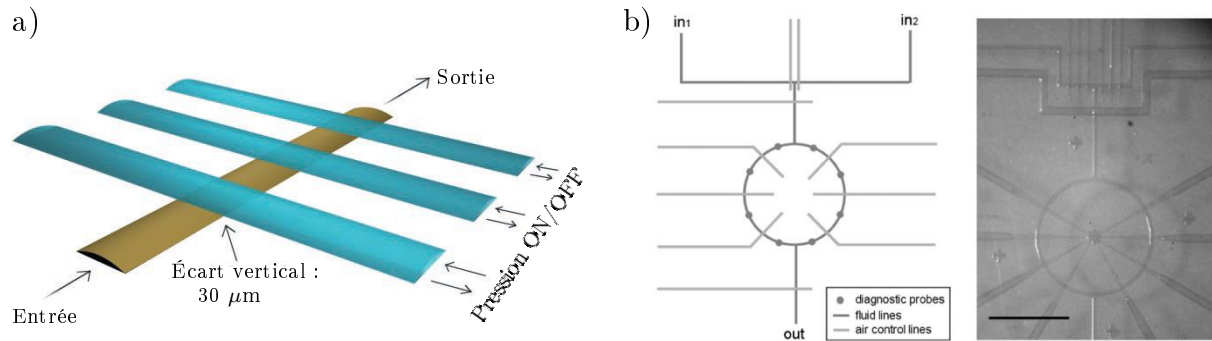


FIGURE 2.10 – a) Schéma d'un dispositif de pompe péristaltique issu des travaux de Quake *et al.* [20]. b) Schéma et dispositif d'une micro-pompe rotative issu des travaux de Quake *et al.* [36]. Échelle 1.5 mm.

Les systèmes présentés précédemment se caractérisent par la manipulation de fluides à l'échelle microfluidique. Dans le cadre de la thèse, nous utiliserons un dispositif contenant plusieurs réservoir reliés à une même série de canaux par un système de vanne : nous pourrions alors choisir depuis quel réservoir l'évaporation va pomper et ainsi contrôler la composition du matériau formé.

## 2.4.2 Fabrication

Nous souhaitons réaliser un système de vanne permettant de choisir depuis quel réservoir la solution est pompée. Une vanne microfluidique étant composée de deux canaux sur différents niveaux, il est donc nécessaire de faire deux photolithographies complémentaires. Les masques des photolithographies (vue de dessus) d'un système à deux réservoirs sont présentés sur la figure 2.11. Le premier masque est utilisé pour réaliser une photolithographie de résine positive AZ40XT où la partie insolée est retirée. Le second moule est réalisé à partir de résine négative SU-8 où la partie insolée reste. En utilisant les protocoles définis dans la partie consacrée à ces résines, nous pouvons obtenir des canaux arrondis pour la forme de Y et des canaux à section rectangulaire dans le second cas.

On réalise un bloc PDMS contenant les motifs issus du moule SU-8 comme expliqué dans la méthode générale de fabrication de dispositifs en PDMS. Selon cette procédure, l'étape suivante consiste à coller le bloc sur une membrane. Contrairement au protocole, nous ne réalisons pas la membrane sur un wafer nu mais sur le wafer contenant les motifs

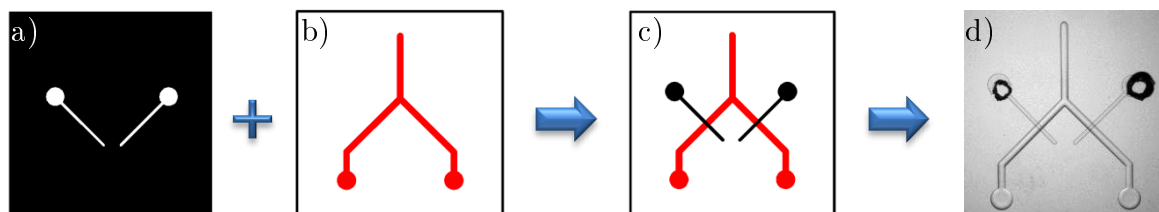


FIGURE 2.11 – a) Schéma du masque pour résine SU-8, largeur  $200\ \mu\text{m}$ . b) Schéma du masque pour résine AZ40XT, largeur  $400\ \mu\text{m}$ . c) Positions relatives des canaux SU-8 (noirs) et AZ40XT (rouges) attendues à partir des schémas précédents d) Cliché du dispositif réalisé. Les deux canaux issus de la résine SU-8 sont percés à leur extrémité ce qui n'est pas le cas pour ceux issus de la résine AZ40XT.

arrondis. C'est précisément lors de cette étape de spin-coating que la distance entre les deux canaux est définie et vaut l'épaisseur de la membrane diminuée de la hauteur des canaux arrondis (au centre). Ainsi, nous avons utilisé la tournette pour des vitesses de rotation comprises entre 1700 et 2000 tr/min correspondant à des hauteurs de membranes de  $55 - 45\ \mu\text{m}$  assurant une distance minimum entre les deux canaux de  $20\ \mu\text{m}$ . Le collage des deux éléments de PDMS est alors délicat puisqu'il nécessite un alignement des deux parties transparentes effectué à la main. Le résultat de ce collage est visible sur la figure 2.11.d où tous les trous n'ont pas encore été percés. Il est possible d'ajouter ce petit module PDMS sur une puce PDMS classique en alignant le bout du Y avec une entrée percée dans le bloc. Cela offre la possibilité de choisir ce qui est envoyé dans les canaux connectés à cette entrée. Dans le dernier chapitre, nous étudierons un dispositif où le canal en AZ40XT se prolonge au niveau du bout du Y directement par un canal SU-8.

### 2.4.3 Caractérisation

Dans un premier temps, nous avons connecté les canaux SU-8 à une arrivée d'air à 1 Bar de pression et nous avons fait couler une solution dans les canaux sous-jacents. Nous avons réussi à arrêter le débit de solution mais avons également observé la nucléation de bulles d'air sur les parois des canaux AZ40XT. Ce phénomène résulte de la pervaporation de l'air entre les deux canaux au travers du PDMS induite par la différence de pression existante entre ces deux canaux. Ainsi, par la suite les canaux situés au-dessus seront toujours remplis d'huile fluorée FC-40 (Sigma-Aldrich) inerte. Pour s'assurer le bon fonctionnement des vannes, nous avons ensuite étudié leur fermeture selon les deux paramètres clés mis en jeu : la géométrie et la différence de pression appliquée entre les deux canaux.

Nous avons réalisé le dispositif présenté sur la figure 2.12 comprenant 10 canaux droits

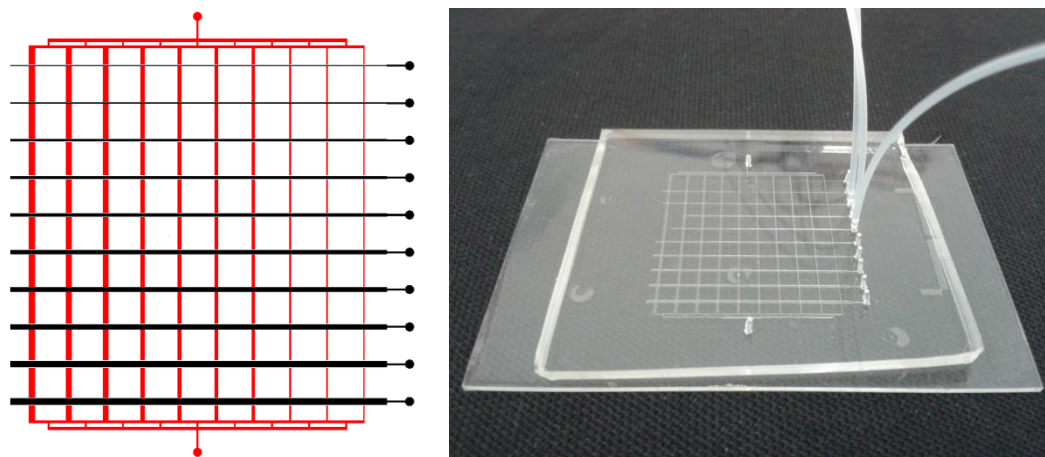


FIGURE 2.12 – À gauche : schéma en vue de dessus du dispositif de criblage : les canaux en AZ40XT (rouges) sont surmontés de canaux en SU-8 (noirs). Les largeurs sont comprises entre 50 et 500  $\mu\text{m}$  pour les deux ensembles de canaux. À droite : dispositif réalisé.

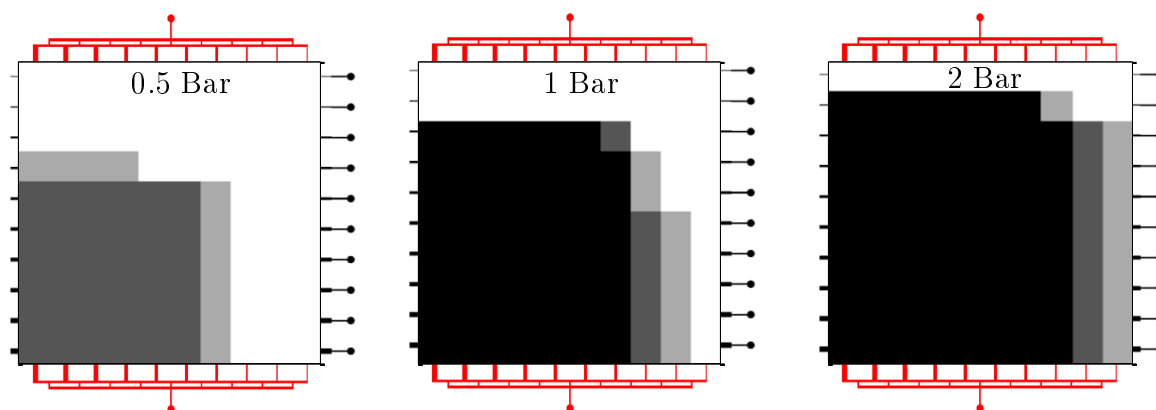


FIGURE 2.13 – Cartographie de fermeture des vannes pour 3 pressions : 0.5, 1 et 2 Bar. Les couleurs situées au-dessus des croisements indiquent l'état de fermeture de la vanne.

alignés de  $35\ \mu\text{m}$  de haut issus d'une photolithographie AZ40XT surmontés de 10 canaux alignés positionnés perpendiculairement aux précédents. Les largeurs de chaque série de canaux varient de  $50$  à  $500\ \mu\text{m}$  par pas de  $50\ \mu\text{m}$ . Cela permet d'étudier 100 géométries différentes de vanne à l'image des travaux de Studer *et al.* [37], Quake *et al.* [38] et Fordyce *et al.* [39]. Nous avons connecté une dispersion de latex fluorescent ( $1\ \mu\text{m}$  de diamètre) que nous avons mis en écoulement dans le dispositif. Nous avons ensuite successivement mis chaque ligne de vannes sous pression pour 3 pressions différentes : 0.5, 1 et 2 Bar. Les résultats sont présentés sur la figure 2.13. Nous avons choisi de répartir les observations en 4 catégories de débit : débit inchangé ou quasi-inchangé (vanne totalement ouverte, blanc), débit très diminué mais non nul (vanne non totalement fermée sur les côtés, gris clair), débit quasi-nul (les colloïdes ne passent pas mais viennent s'accumuler au niveau de la vanne ce qui implique un débit de fuite d'eau non nul, gris foncé) et débit nul (vanne totalement fermée, noir). Nous pouvons ainsi distinguer 3 zones de fonctionnement : la première où aucune vanne ne ferme pour les 3 pressions appliquées, une seconde où tous les canaux ferment quelque soit la pression et enfin une zone intermédiaire où la fermeture dépend de la pression. Pour la suite, nous avons choisi de travailler à 1 Bar pour une géométrie de  $400\times 400\ \mu\text{m}$  ou  $300\times 300\ \mu\text{m}$ , la hauteur des canaux à fermer étant toujours inférieure à celle de l'expérience décrite ici.

Nous avons ensuite étudié plus en détail la vanne de  $300\times 300\ \mu\text{m}$  en fonction de la pression appliquée. Pour cela, nous avons rempli le canal d'une solution diluée de fluorescéine et appliqué différentes pressions grâce à un contrôleur de pression. La figure 2.14 représente les clichés de fluorescence réalisés pour quelques pressions et leur profil associé d'intensité de fluorescence perpendiculaire au canal. Cela donne une estimation des déformations subies pendant la fermeture de la vanne. Il apparaît que la vanne est totalement fermée pour une pression de 650 mBar. Travailler à 1 Bar de pression nous assure donc une marge de sécurité confortable. Nous connaissons donc maintenant les conditions nécessaire à une bonne fermeture de la vanne aux dimensions choisies.

#### 2.4.4 Automatisation

Nous souhaitons utiliser un jeu de vannes afin de choisir depuis quel réservoir le canal pompe lors d'une évaporation de plusieurs heures. Nous verrons dans le dernier chapitre que cela implique des temps de fermeture ou d'ouverture inférieurs à 10 secondes : cette action n'est envisageable que par automatisation. Pour cela, nous avons collaboré avec Vincent Studer (IINS) et développé un système comprenant des vannes solénoïdes (LHDA 5 VDC, LEE Corp.) permettant d'imposer (ou d'enlever) en moins de 5 ms la pression de 1 Bar dans la vanne du dispositif microfluidique. Ces vannes solénoïdes sont activées par

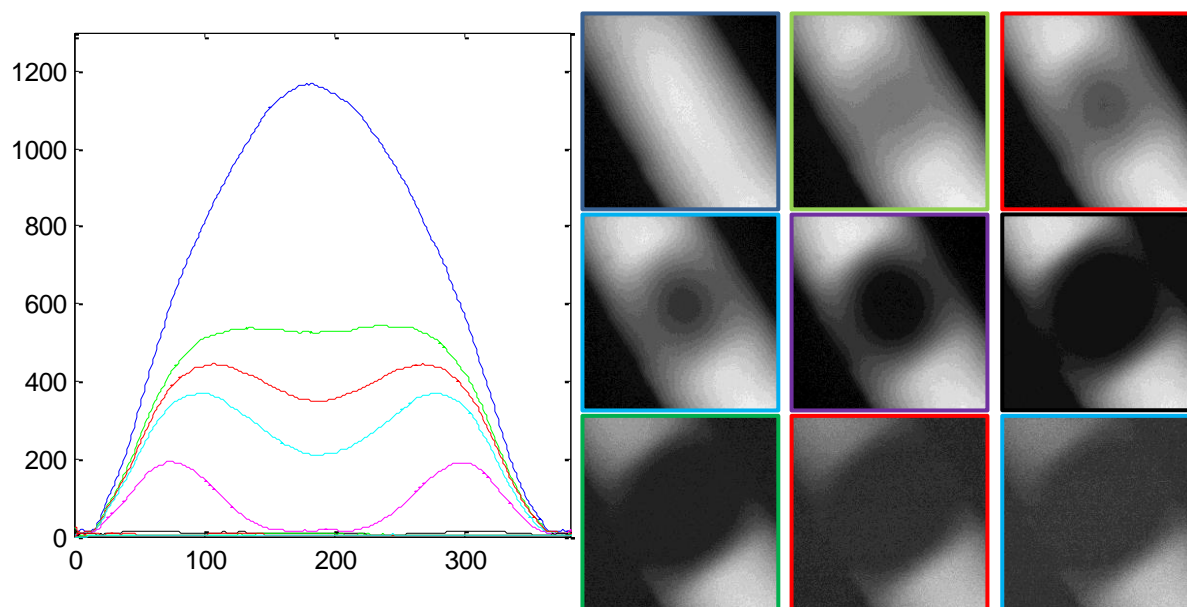


FIGURE 2.14 – Profils d'intensité de fluorescence de la vanne de dimensions  $300 \times 300 \mu\text{m}$  pour différentes pressions. Chaque image est associée au profil de même couleur que son contour.

un courant électrique de 5 V généré par une carte digitale I/O (K8055, Velleman) elle-même contrôlée par le logiciel Matlab. Le temps associé au signal digital est négligeable vis-à-vis du temps nécessaire à l'ouverture/fermeture d'une vanne solénoïde. La figure 2.15 montre ce système : il comprend huit vannes solénoïdes situées sur le boîtier noir contenant la carte digitale I/O reliée par câble USB à l'ordinateur permettant l'acquisition d'image pendant l'évaporation. Le tube branché à gauche sur le bloc bleu contenant les vannes Lee correspond à l'arrivée d'air de 1 Bar (flèche bleue). Les tubes suivants correspondent aux sorties des vannes Lee dont deux d'entre eux sont reliés au dispositif microfluidiques comprenant deux vannes. Nous avons également observé par imagerie que la vanne de Quake se ferme en moins de 30 ms, le temps compris entre l'envoi de la consigne et son application est ainsi inférieur à 50 ms ce qui est négligeable devant les temps d'ouverture et fermeture utilisés pour nos expériences.

Nous avons ainsi mis en place un certain nombre d'outils permettant (1) la réalisation de canaux aux géométries complexes (2) la récupération des matériaux sans détérioration (3) l'étalonnage des dispositifs pour comparer quantitativement les expériences et (4) de choisir la solution envoyée dans le canal.



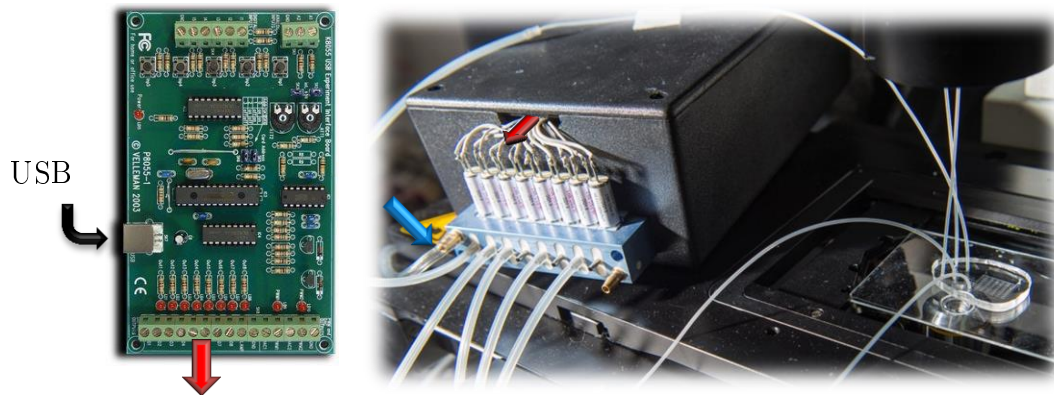


FIGURE 2.15 – À gauche : carte Vellman. À droite : boîtier noir comprenant la carte Vellman à l'intérieur et les vannes LEE à l'extérieur. Les sorties sont représentés en rouges sur les deux images.

## Chapitre 3

# Croissance de matériaux composites par pervaporation microfluidique

Whitesides *et al.* sont les précurseurs dans l'utilisation de PDMS pour mettre en forme des matériaux sur un substrat. Ils ont appelé cette procédure de fabrication *MIMIC* [12, 40] pour *Micromolding in Capillaries*. Un tampon élastomérique (en PDMS) possédant des reliefs micro-fabriqués sur un côté est placé sur un substrat pour former un réseau de canaux. Ces derniers sont ensuite remplis par capillarité de liquides spécifiques comme des précurseurs polymériques, une solution ou une suspension du matériau à modeler. Après que le matériau au sein du liquide ait réticulé, cristallisé, adhéré ou été déposé, le PDMS est retiré. Les microstructures restent sur le substrat avec une forme complémentaire à celle présente sur le tampon. Whitesides *et al.* ont ainsi pu mettre en forme des microstructures de polymères réticulables, sels, métaux, céramiques ou encore des microparticules. Dans le cadre de la thèse, nous utilisons le même type de dispositif mais couplé à la pervaporation du solvant au travers du PDMS.

Demko *et al.* ont utilisé ce couplage *MIMIC*/pervaporation pour mettre en forme des micro-structures polymériques à partir de solution diluée d'acétate de cellulose [19] prouvant ainsi que la pervaporation peut aussi être un outil de fabrication de matériaux. Le schéma du procédé de fabrication issu de leur travail est présenté sur la figure suivante :

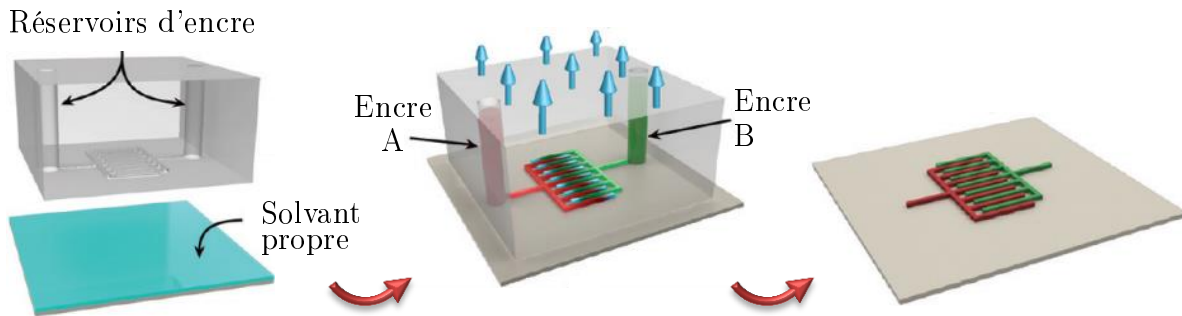


FIGURE 3.1 – Procédé de fabrication de matériaux issus des travaux de Demko *et al.* [19] : le tampon élastomérique est pressé sur un substrat recouvert de solvant propre afin d'adhérer. Les réservoirs et canaux sont ensuite remplis d'encre. Après évaporation du solvant (flèches bleues), un état dense de soluté reste sur le substrat à la forme du moule qui peut être retiré.

Dans ce chapitre, nous étudions finement les mécanismes de croissances de matériaux polymères par cette technique afin d'établir des guides (expérimentaux et théoriques) notamment concernant les cinétiques de croissance des matériaux. La première partie de ce chapitre renseigne les outils et les méthodes nécessaires à l'observation de la croissance de matériaux dans les canaux moulés dans le PDMS. Nous verrons dans la partie suivante comment suivre le front de croissance de ces matériaux et l'influence de certains

paramètres sur cette croissance. Un parallèle entre les modèles théoriques du chapitre 1 et l'expérience sera effectué, mettant en évidence que de simples arguments de bilans de masse permettent de prédire semi-quantitativement les cinétiques de croissance. Nous mettrons aussi cependant en évidence le fait que la matrice PDMS se déforme significativement lors de la croissance des matériaux dans la puce.

## 3.1 Matériels et méthode

### 3.1.1 Dispositifs microfluidiques

Nous avons utilisé des microévaporateurs de type simple (membrane en PDMS au-dessous et bloc en PDMS au-dessus, voir page 27) afin d'étudier l'influence de différents paramètres. Le premier dispositif est composé de 5 canaux de section  $h \times w = 25 \times 150 \mu\text{m}^2$  et de longueurs comprises entre 5 mm et 15 mm représenté en vue de dessus sur la figure 3.2.a. Ce dispositif permet de cribler différents flux d'entrée  $\phi_0 L_0 / T_e$ . Le suivant schématisé sur la figure 3.2.b comprend 5 canaux de hauteur  $h = 25 \mu\text{m}$ , de longueur  $L_0 = 18 \text{ mm}$  et de largeurs comprises entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ . Ce dispositif permet de cribler différents temps d'évaporation  $T_e$  et rapports d'aspect  $h/w$ . Pour un criblage plus fin de ces derniers paramètres, nous avons réalisé le dispositif schématisé sur la figure 3.2.c constitué de 15 canaux de hauteur  $h = 23 \mu\text{m}$ , de longueur  $L_0 = 5 \text{ mm}$  et de largeur exponentiellement croissante. Elles sont définies sur le masque par : 10, 13, 16, 21, 27, 34, 43, 55, 70, 89, 114, 146, 186, 237, 302  $\mu\text{m}$  dont la photolithographie est fidèle à quelques microns.

Chaque puce en PDMS est composée de plusieurs séries de canaux, une série étant définie par un ensemble de canaux connectés au même réservoir. Il est alors possible d'étudier jusqu'à 180 canaux dans une seule puce sur une surface de  $5 \times 7 \text{ cm}^2$  environ.

L'ensemble des expériences a été réalisé à température constante  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$  et sous humidité  $h_e$  constante pendant l'expérience mais variable d'une expérience à l'autre comprise entre 20% et 40%.

Tous les dispositifs ont une membrane en PDMS d'épaisseur  $e = 25 \mu\text{m}$  et le temps caractéristique d'évaporation à humidité nulle  $T_e^{sec}$  est compris entre 200 et 1200 secondes.

### 3.1.2 Solution d'étude

Nous avons choisi de travailler avec des dispersions de nanotubes de carbone (NTC) dans des solutions aqueuses d'Alcool Polyvinylique (PVA) dont les formulations sont connues et réalisées au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP). Grâce à ces solutions, il est possible

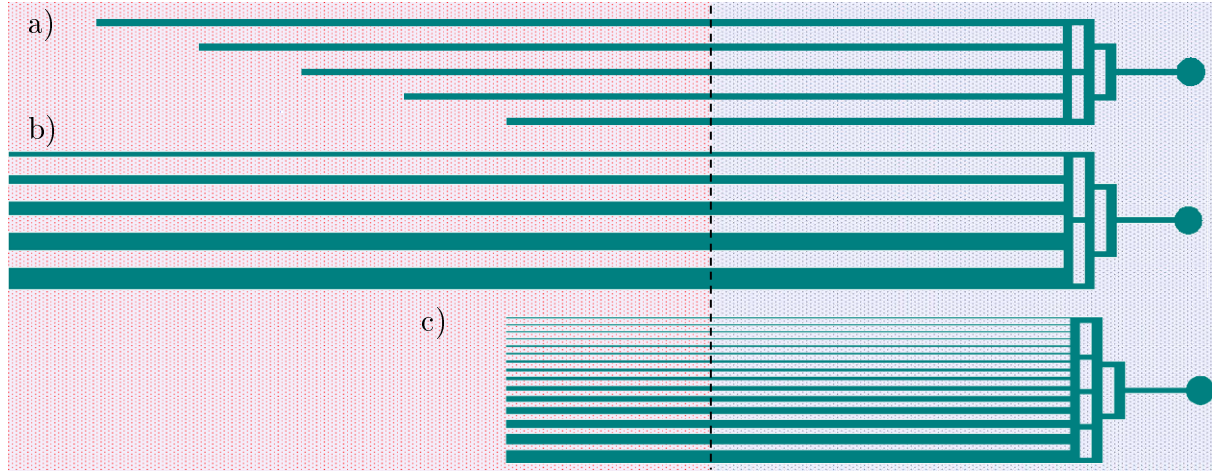


FIGURE 3.2 – Schéma de trois séries de canaux en vert en vue de dessus. La zone rouge correspond à la zone d'évaporation et la zone en bleu correspond à la zone qui n'évapore pas (lame de verre en dessous). a) Canaux de  $150\ \mu\text{m}$  de large, 5 - 15 mm de long. b) Canaux de 18 mm de long, 100 -  $500\ \mu\text{m}$  de large. c) Canaux de 5 mm de long, 10 -  $302\ \mu\text{m}$  de large.

de réaliser des matériaux composites dont les propriétés électriques et mécaniques vont dépendre de la charge en NTC [41, 42]. De plus, nous verrons que les NTC sont utiles à la visualisation de la croissance des matériaux.

La solution de PVA a été réalisée à partir de PVA solide sous forme de poudre ayant pour masse moléculaire 72 kDa (Sigma-Aldrich). 75 grammes ont été dissous dans de l'eau déionisée pour réaliser une solution à 7.5% en masse. Afin de solubiliser tout le PVA dans l'eau, la solution est chauffée à  $90\ ^\circ\text{C}$  pendant 1 h puis laissée à refroidir jusqu'à température ambiante pendant 12 h environ. Un extrait sec a permis de confirmer la fraction massique de 7.5%. À l'aide de la densité du PVA de  $1.27\ \text{g}/\text{cm}^3$  et en admettant l'additivité des volumes, la fraction volumique de cette solution mère vaut  $\phi_0 = 0.06$ .

La solution de NTC est préparée à partir de 90 mg de nanotubes de carbones multiparois de densité  $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$  (Arkema MWCNT 6067, Nanocyl NC 7000). Il est nécessaire d'utiliser un tensioactif pour disperser les NTC dans l'eau. Le candidat le plus connu et utilisé est le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) mais son caractère anionique lui permet d'interagir avec la surface du PDMS [43]. Ce dernier peut s'adsorber à la surface et ainsi agir sur la pervaporation. Nous avons décidé d'éviter les potentiels effets d'un tensioactif ionique en choisissant le tensioactif non-ionique Brij78 (Sigma-Aldich) également connu au CRPP pour disperser les NTC dans l'eau [44] (la solution de Brij78 et NTC est compatible avec le PVA). 120 mg sont ainsi ajoutés sous forme de poudre puis l'ensemble est complété à

10 g de solution avec de l'eau déionisée. Il est ensuite nécessaire de soniquer la solution pour disperser totalement les poudres. La sonication est réalisée par accoups de 0.5 s suivis d'un pause de 0.2 s pour une durée totale de sonication d'une heure. On obtient ainsi une solution de NTC dispersés dans l'eau à la concentration massique 0.9%.

Au cours des différentes expériences, nous avons travaillé sur des mélanges et dilutions de ces solutions dans une gamme de concentration  $\phi_0 = 0.001 - 0.03$  pour le PVA et une fraction massique pour les NTC toujours inférieur à  $5.10^{-4}$  sachant que la quantité finale de NTC dans le matériau composite final est toujours inférieure à 5% en volume. Par la suite tous les mélanges appelés PVA/NTC contiennent du Brij78.

### 3.1.3 Caractérisation optique

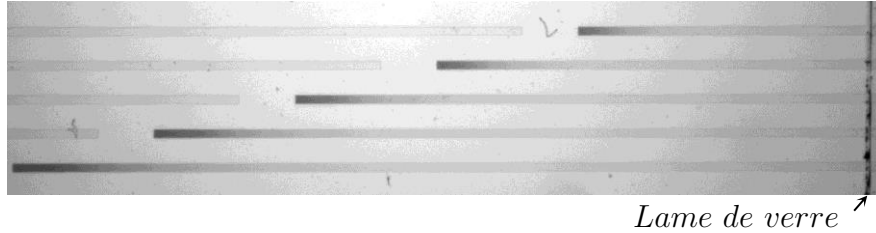


FIGURE 3.3 – Cliché en vue de dessus réalisé à l'aide d'un stéréomicroscope d'une évaporation d'un mélange PVA/NTC à un instant  $t$ . Le trait noir situé à gauche est un bord de la lame de verre sur laquelle repose le dispositif contenant des canaux de  $150 \mu\text{m}$  de large et de longueurs comprises entre 5 et 15 mm.

Les dynamiques de concentration des solutions ont été enregistrées à l'aide d'un stéréomicroscope (Olympus SZX12) doté d'une caméra CCD (ORCA-05G, 12bit, Hamamatsu) à basse fréquence d'image de l'ordre d'une image par minute en vue de dessus. Le grandissement choisi pour l'acquisition d'image est tel qu'une série de canaux est entièrement visualisable dans la zone d'évaporation délimitée par la lame de verre visible sur la figure 3.3. Cela permet ainsi d'étudier l'influence de paramètres tels que la largeur  $w$  ou la longueur  $L_0$  sur une même série d'images ayant une résolution allant jusqu'à  $3 \mu\text{m}/\text{pixel}$ . Nous pouvons voir sur cette figure que la concentration de la solution conduit à une forte augmentation de l'absorbance en raison de la présence des NTC. Il est alors possible d'établir des profils de concentration à partir des nuances de gris le long de chaque canal. Pour estimer la concentration de la solution grâce aux NTC, nous définissons le profil d'absorbance en fonction de la position  $A(X)$  tel que :

$$A(X) = -\log \left( \frac{I(X) - I_d}{I_r(X) - I_d} \right) \quad (3.1)$$

avec  $I(X)$  le profil en nuance de gris le long du canal,  $I_r(X)$  le profil d'intensité de référence, et  $I_d$  l'intensité mesurée par la caméra CCD dans le noir (*dark intensity*). Le profil de référence  $I_r(X)$  devrait être le profil mesuré pour du PVA seul mais nous avons décidé de définir  $I_r(X)$  le profil en nuance de gris juste à côté du canal pour chaque image. Cette définition est valide car le PVA seul n'absorbe pas et cela permet de passer outre les variations de l'éclairage au cours du temps. De plus, cette méthode permet de corriger l'inhomogénéité spatiale de l'éclairage.

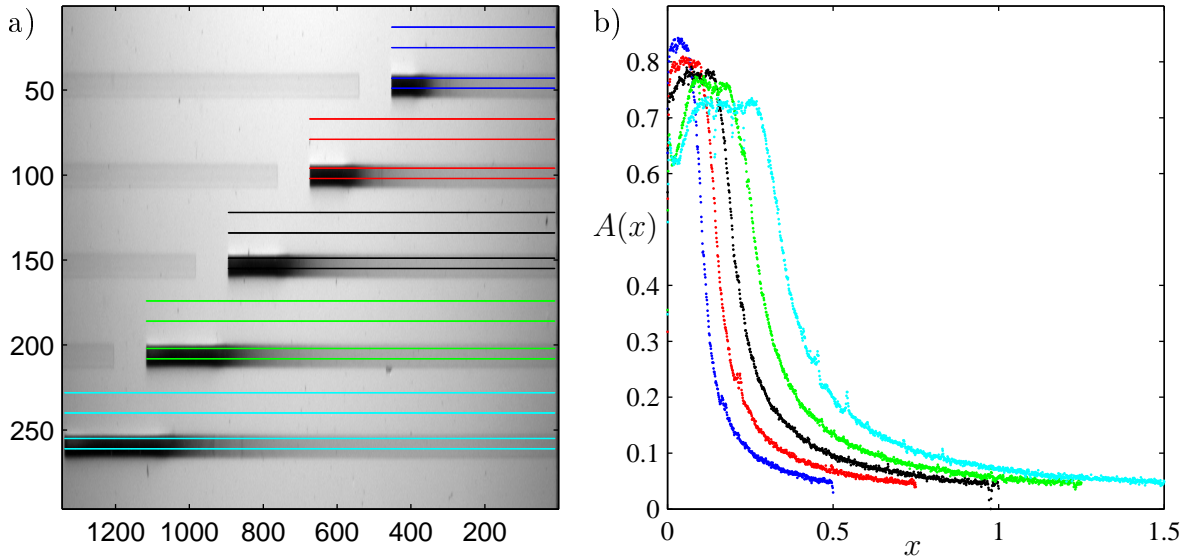


FIGURE 3.4 – Méthode d'analyse d'absorbance. a) Cliché en vue de dessus réalisé à l'aide d'un stéréomicroscope d'une évaporation d'un mélange PVA/NTC à un instant  $t$ . La puce est constituée de 5 canaux de longueurs comprises entre 5 et 15 mm (remarque : l'échelle, en pixel, est différente pour les deux axes). Les traits colorés représentent les zones utilisées pour établir  $I$  et  $I_r$ . b)  $A(x)$  de chaque canal correspondant à ce même instant  $t$ .

La figure 3.4.a représente un cliché de 5 canaux de longueurs différentes. Nous définissons deux zones liées à chaque canal représentées par les traits colorés. La première zone se situe sur le canal lui-même : le profil d'intensité  $I(x)$  est défini en chaque point  $x$  ( $\sim 1\,000$  points) le long du canal comme étant la moyenne des intensités sur la largeur comprise entre les deux traits ( $\sim 10$  pixels). Il en va de même pour  $I_r(X)$ , la position des traits étant définie de manière arbitraire d'un côté ou de l'autre des canaux. Les absorbances sont ensuite calculées à l'aide de l'expression 3.1 et représentées sur le graphe 3.4.b associé au cliché. L'ensemble des calculs est réalisé à l'aide du logiciel Matlab pour la totalité des images de l'expérience. Une expérience comptabilise en moyenne 1 200 images.

La définition de l'absorbance établie précédemment dévie de la définition classique par

le fait que l'éclairage ne se fait pas par des rayons parallèles et que la caméra ne collecte pas uniquement les rayons transmis. De plus, l'échantillon est éclairé par une lampe halogène sans filtre et la lumière transmise est collectée par une caméra CCD sur une large gamme spectrale. Cependant, nous sommes confiants dans l'estimation locale de la concentration car l'ouverture numérique du stéréomicroscope est petite ( $NA = 0.11$ ) et la gamme spectrale d'absorbance des NTC est large et couvre la gamme d'émission de la lampe halogène [45].

Dans les expériences, l'absorbance mesurée ne dépasse jamais 0.8 dans la partie concentrée car elle sature. En effet, l'intensité  $I_r$  varie entre 2000 et 3000 et  $I_d \approx 200$  pour cette caméra. Ainsi, une absorbance de 0.8 correspond à une intensité le long du canal de 2 à 3 fois  $I_d$ , soit une intensité très faible. Toutefois, la caméra utilisée est suffisamment résolue pour mesurer ces intensités plus faibles. Nous pensons avoir atteint ici les limites optiques définies dans le paragraphe précédent.

### 3.1.4 Microscopie Électronique à Balayage

Nous utilisons des canaux de tailles définies par photolithographie pour fabriquer des matériaux. Il est donc intéressant de vérifier si le matériau obtenu possède effectivement la forme complémentaire à celle du moule. Pour cela nous avons utilisé un Microscope Électronique à Balayage (MEB).

Pour obtenir des images MEB des matériaux, selon la puce utilisée, il peut être nécessaire de peler la membrane ou simplement de la retirer si celle-ci n'a pas été collée (voir le chapitre consacré à la microfabrication). Dans le cas du microévaporateur simple, les matériaux restent principalement dans la partie moulée alors que dans le cas du microévaporateur sur verre, c'est l'adhésion du PVA au verre qui l'emporte. Les matériaux formés sont suffisamment rigides pour être manipulés et donc retirés du moule à l'aide de pinces de précision. Il est alors possible de les reporter sur un ruban conducteur positionné sur une monture métallique à placer dans le MEB. Les images MEB ont été réalisées à l'aide d'un MEB de table Hitachi 3030. Ce dernier permet de travailler sur des grossissements allant de  $\times 40$  à  $\times 30\,000$ . Il permet également l'imagerie des échantillons sans métallisation grâce à différents modes d'observation réduisant le grossissement maximum utilisable. Cela permet de conserver intactes les propriétés électriques du matériau. Toutefois, une métallisation de 45 s à 10 mA d'intensité dans un métalliseur classique or-palladium donne un meilleur contraste d'observation. Ce MEB permet également l'inclinaison et la rotation d'échantillon.

La figure 3.5 représente une vue en coupe d'une puce contenant 15 matériaux de sections différentes à la même position  $x$ . Pour obtenir des images MEB de la section des matériaux à partir d'un microévaporateur simple, il est nécessaire de les couper sans les



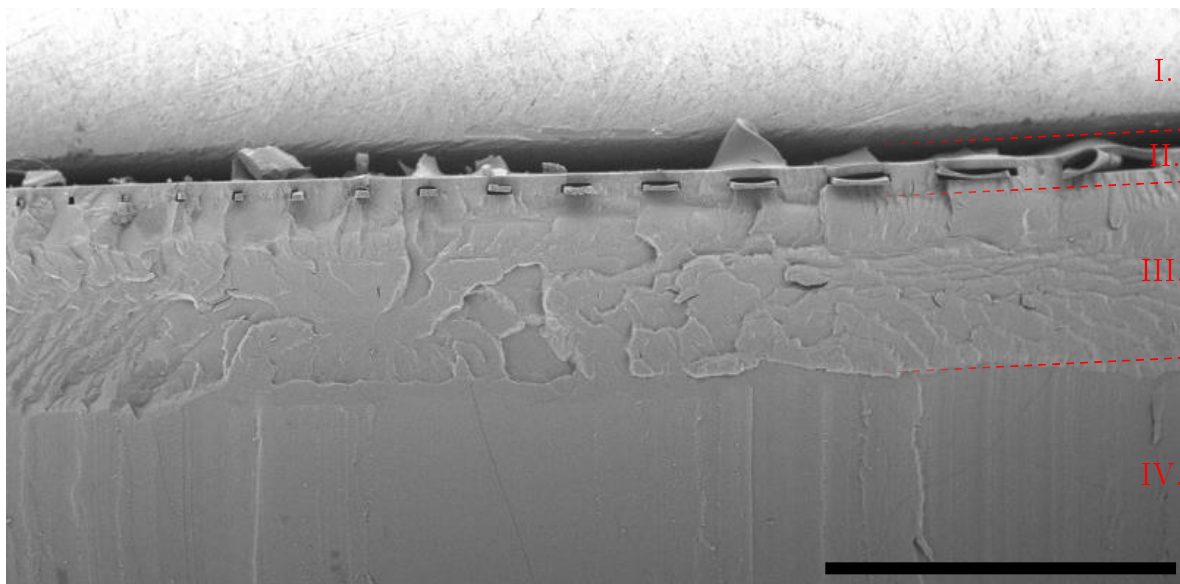


FIGURE 3.5 – Cliché MEB d’une vue en coupe d’une puce contenant 15 canaux de 10 à 300  $\mu\text{m}$  de large et 23  $\mu\text{m}$  de haut. Échelle : 1 mm. I. Support métallique II. Matériaux III. PDMS cassé à l’azote liquide IV. PDMS pré-découpé

endommager. Pour cela, le bloc de PDMS est verticalement pré-découpé au-dessus de la position souhaitée sur un peu plus de la moitié de sa hauteur (3 - 4 mm). Le bloc est ensuite plongé dans de l’azote liquide pendant quelques minutes jusqu’à refroidissement complet. L’échantillon ainsi refroidi devient fragile et la cassure effectuée à la main suit la zone pré-découpée. Les matériaux ne sont alors pas déformés de manière significative. Une fois revenu à température ambiante il est possible de faire légèrement sortir les matériaux en les faisant glisser à l’aide de pinces de précision en dehors du canal de PDMS auquel ils adhèrent peu. Cela facilite leur observation.

## 3.2 Étude du front de croissance

Sur les figures, le bout du canal sera par défaut à gauche et le réservoir à droite.

### 3.2.1 Croissance de matériaux

La figure 3.6 représente un même canal dans lequel se concentre une solution de PVA/NTC au cours du temps. On observe deux étapes lors de l’évaporation. La première correspond au temps nécessaire à la formation d’un état dense au bout du canal. À partir

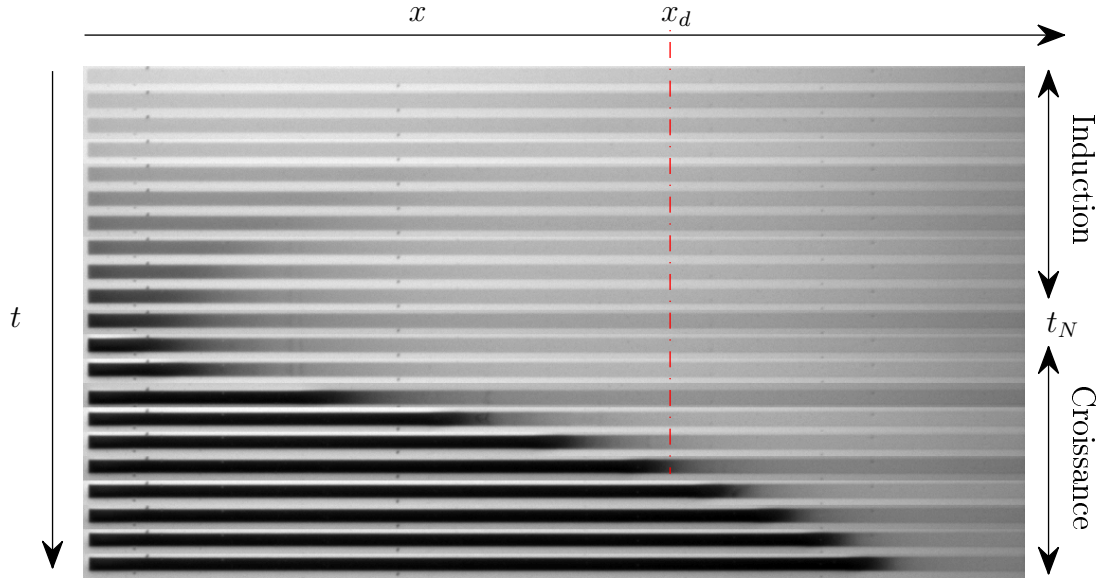


FIGURE 3.6 – Cliché d'un même canal réalisé à l'aide d'un stéréomicroscope à différents instants dans lequel se concentre une solution PVA/NTC. Les intervalles de temps sur les parties *Induction* et *Croissance* sont constants. En rouge, représentation de la position du front de croissance  $x_d$  pour le canal à un instant  $t$ .

de cet instant, il est possible de définir la position du front  $x_d$  (limite noir/blanc sur le graphe) que l'on va suivre au cours du temps : c'est la deuxième étape. Il est à remarquer que la distance parcourue par le front de croissance  $x_d$  entre deux représentations du canal diminue au cours du temps : la croissance ralentit. Ce scénario est en accord qualitatif avec les prédictions théoriques représentées sur la figure 3.7. Dans un premier temps un écoulement induit concentre les solutés au bout du canal (gauche) puis un état dense va croître dans le canal (droite). Il est ainsi possible de fabriquer des matériaux grâce à la pervaporation. Nous verrons par la suite, une comparaison approfondie des dynamiques de croissance  $X_d(t)$  avec ce modèle.

Lors de la croissance des matériaux, nous avons observé un rétrécissement de la largeur du canal au passage du front de croissance. La figure 3.8 représentant un canal vue de près le montre : à gauche le matériau est dans un état dense, à droite il se concentre et la largeur mise en évidence par le trait rouge est différente. Cela signifie que le matériau déforme la matrice PDMS lorsqu'il se densifie : sa viscosité augmente au point que les forces visqueuses l'emportent sur la rigidité du PDMS [46]. Le matériau se condense alors sur lui-même. Ce comportement a certainement un effet sur la croissance non pris en compte par la théorie établie dans le chapitre précédent.

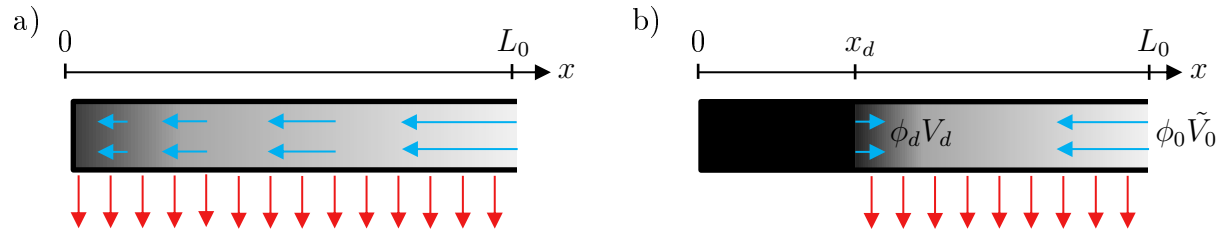


FIGURE 3.7 – Croissance en deux étapes issue de la théorie du chapitre précédent. Les flèches rouges représentent la zone d'évaporation le long du canal. a) Augmentation de la concentration au bout du canal b) Croissance d'un matériau à la vitesse  $V_d$ .



FIGURE 3.8 – Cliché d'une évaporation centrée sur la position du front de croissance. Les lignes rouges sont parallèles,  $w = 150 \mu\text{m}$ .

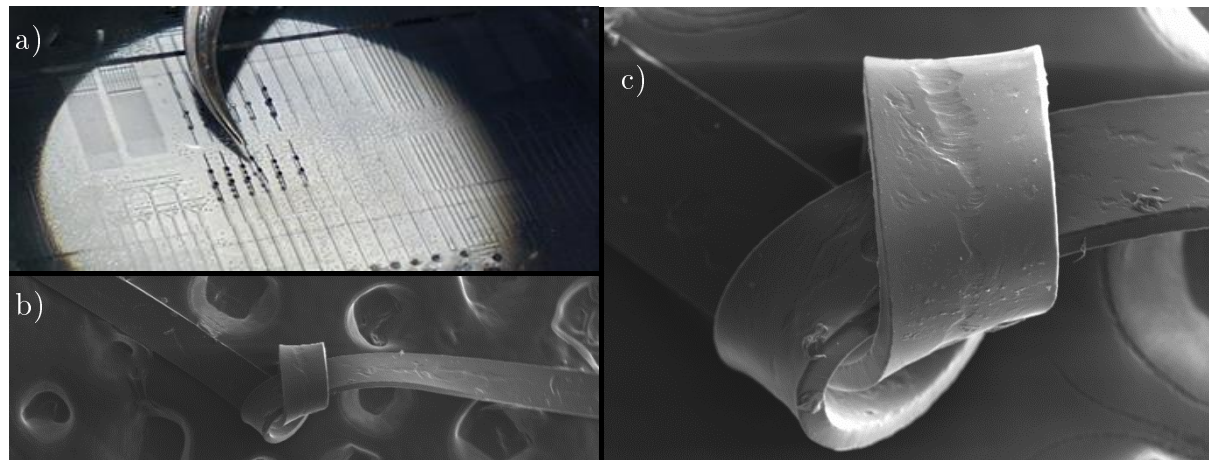


FIGURE 3.9 – a) Extraction de matériaux PVA/NTC formés dans une puce PDMS à l'aide d'une pince de précision. b) et c) Clichés MEB à différents grossissements d'un noeud réalisé à l'aide de pinces de précisions à partir d'un matériau moulé dans un canal de  $150 \mu\text{m}$  de large et  $25 \mu\text{m}$  de haut.

Une fois l'évaporation terminée, il est possible d'extraire les matériaux du dispositif à l'aide de pinces de précisions comme le montre la figure 3.9.a. Deux clichés MEB d'un tel matériau sont présentés sur cette même figure : le noeud a été réalisé après extraction à l'aide des pinces de précisions. Il est ainsi possible de manipuler les matériaux formés sans les casser.

Un cliché MEB de la section d'un matériau réalisé grâce à la technique de préparation défini précédemment est représenté sur la figure 3.10.a. À l'aide d'un logiciel d'imagerie *ImageJ*, nous avons mesuré la section de ce matériau. Le rapport  $r$  entre la section réelle et la section du canal dans lequel il a crû vaut  $\approx 0.6$  ce qui confirme la déformation observée pendant la croissance. Cette déformation impacte cependant principalement la hauteur. Nous pouvons également remarquer que les matériaux présentent des pores dont

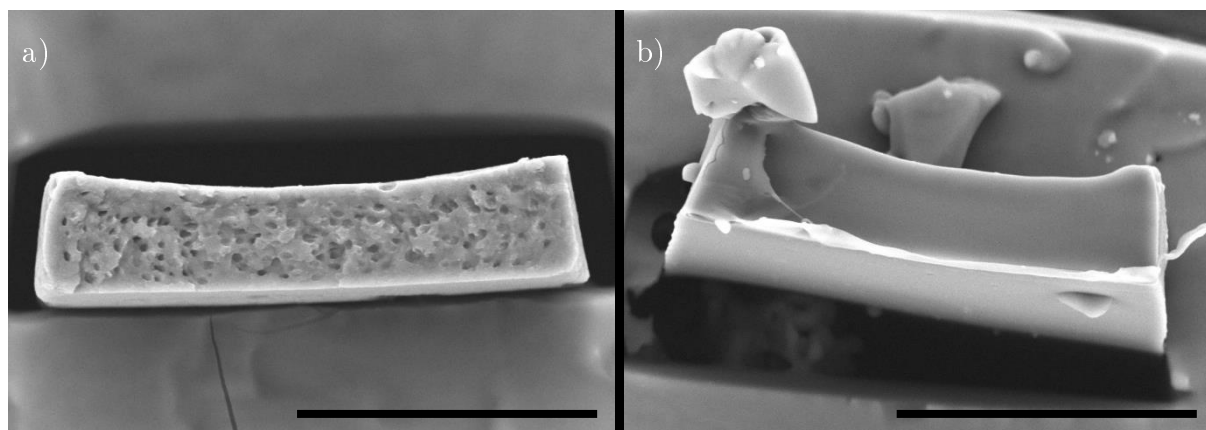


FIGURE 3.10 – Échelle :  $50 \mu\text{m}$ . a) Cliché MEB d'une coupe d'un matériau PVA/NTC/Brij78. b) Cliché MEB d'une coupe d'un matériau PVA.

l'influence sur la croissance n'a pas été étudiée. Ces derniers sont probablement dus à la présence de Brij78/NTC car comme le montre la figure 3.10.b, une vue MEB en coupe de PVA seul ne présente aucun pore contrairement au matériau PVA/Brij78/NTC. Nous supposons la présence d'une démixion liée au tensioactif qui aurait lieu pendant le séchage mais qui n'influence pas les dynamiques de croissance.

Les propriétés électriques de ces matériaux feront l'objet du chapitre suivant.

### 3.2.2 Visualisation des profils de concentration

Nous nous intéressons désormais à une analyse plus fine des mécanismes de nucléation et de croissance de ces matériaux au sein des canaux, notamment à l'aide des champs de

concentration en NTC estimés par les mesures d'absorbance le long des canaux, comme décrit précédemment.

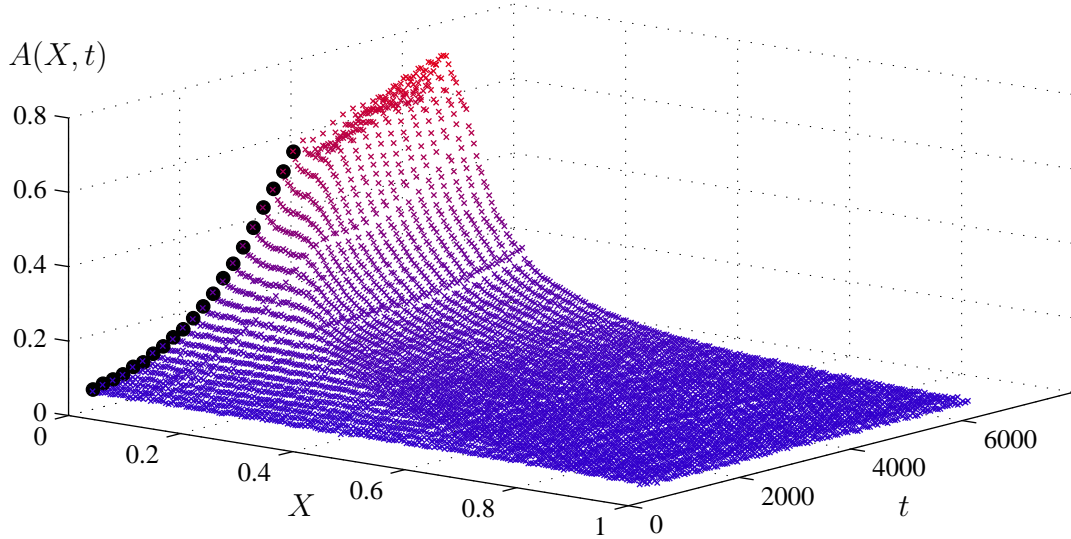


FIGURE 3.11 – Absorbance le long et au cours du temps d'un canal contenant une solution de PVA/NTC aux premiers instants. La couleur bleue représente une absorbance faible alors que la couleur rouge signifie une forte absorbance. Les points noirs représentent l'absorbance en bout de canal.  $L_0 = 7.5$  mm.

Sur la figure 3.11, chaque ligne représente l'absorbance d'un canal, le long de ce canal à différents instants. Les points noirs mettent en avant le caractère exponentiel de la concentration en NTC aux premiers instants. En effet, nous avons établi page 34 le profil de concentration aux premiers instants 1.29 :

$$\phi(x, t) = \phi_0 \exp\left(\frac{t}{T_e}\right) \quad (3.2)$$

utilisé dans la figure 3.12.a suivante comme ajustement de l'absorbance au cours du temps en  $x = 0$ .

Cela permet de valider le profil théorique de concentration au bout du canal aux premiers instants et ainsi de déterminer expérimentalement le temps caractéristique d'évaporation  $T_e$ .

La figure 3.12.b représente l'absorbance en fonction de la position pour différents instants. L'équation 1.35 page 35 :

$$\Phi(X, T) = \frac{1}{X} \text{ pour } X \gg P \quad (3.3)$$

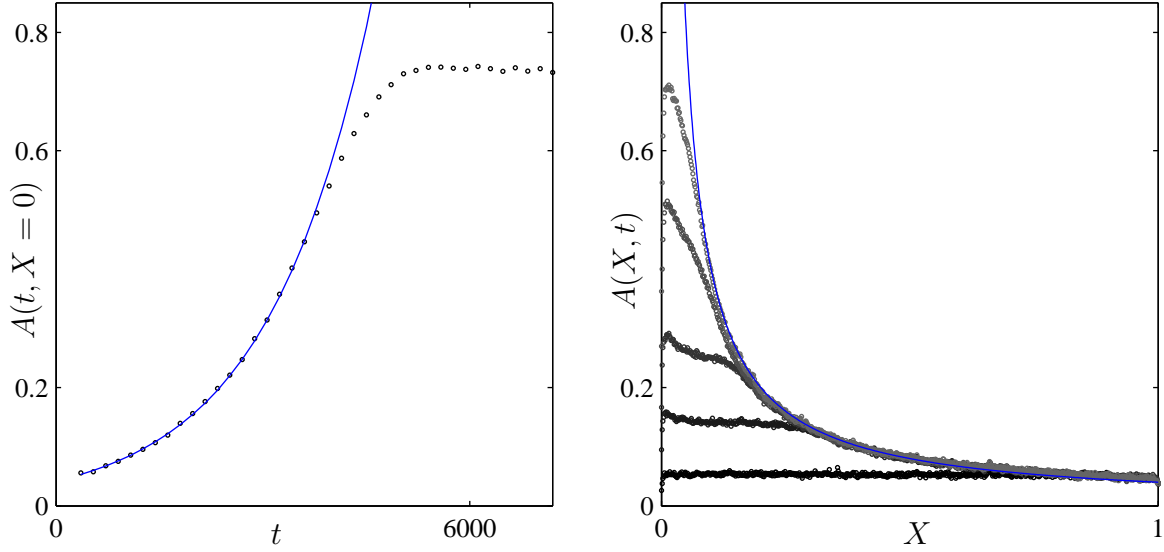


FIGURE 3.12 – a) Absorbance au bout du canal en fonction du temps. La courbe bleue correspond à l’ajustement exponentiel. b) Profils d’absorbance à  $t = 6, 33, 48, 63$  et  $78$  min. La courbe bleue correspond au profil hyperbolique.  $L_0 = 7.5$  mm.

indique que le profil de concentration suit une rampe hyperbolique pour  $X > P$  visible par l’ajustement en bleu sur cette même figure. Ce résultat est de nouveau en accord avec la théorie. De plus, d’après les travaux de Jeck *et al.*, il est possible d’estimer le coefficient de diffusion du PVA utilisé :  $D_0 = 8.10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Ainsi pour un temps d’évaporation typique de l’ordre de 1000 secondes,  $p = \sqrt{D_0 T_e} \approx 300$   $\mu$ m ce qui est effectivement en accord avec la position pour laquelle l’absorbance dévie de l’ajustement,  $\approx 600$   $\mu$ m.

La figure 3.13 représente l’absorbance d’un canal, le long de ce canal à différents instants aux temps longs. Il est visible que l’absorbance augmente fortement puis sature à 0.8 : on définit  $X_d$  comme la position où cette valeur de saturation est atteinte.

Dans l’article soumis dans la revue *Soft Matter* en annexe A, nous montrons qu’il est possible d’affiner la détection du front de croissance en étudiant le profil d’absorbance pour  $X > X_d$ . La vitesse d’écoulement en  $X < X_d$  étant nulle, on considère que la zone  $X > X_d$  se comporte comme un canal de taille  $1 - X_d$  dans lequel il est possible d’appliquer la rampe hyperbolique 3.3 pour  $X > P + X_d$ . Cette dernière est alors centrée en  $X = X_d$ . La détection de la position du front a été affinée par cette méthode dans l’ensemble des expériences permettant de s’affranchir des effets de saturation de l’absorbance.

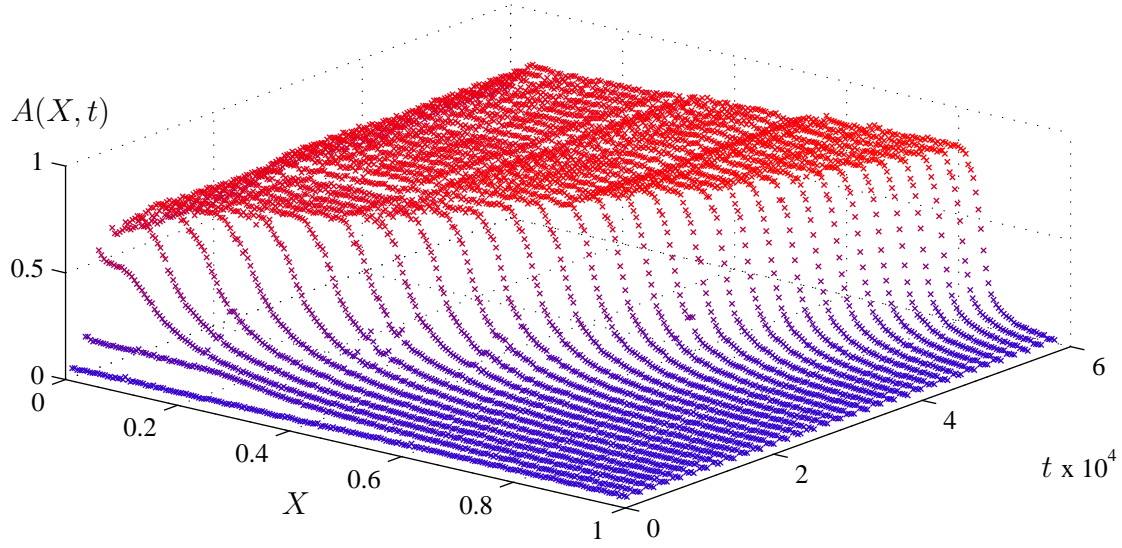


FIGURE 3.13 – Absorbance le long et au cours du temps d'un canal contenant une solution de PVA/NTC aux temps longs. La couleur bleue représente une absorbance faible alors que la couleur rouge signifie une forte absorbance.  $L_0 = 7.5$  mm.

### 3.2.3 Influence de la longueur et de la concentration sur la croissance : mise en évidence d'un écart théorie/expérience

Nous pouvons maintenant étudier l'influence de la géométrie ou de la solution sur la position du front de croissance. La première étude s'intéresse aux canaux de même section mais de longueurs différentes définis précédemment. La figure 3.14.a représente la position réelle du front de croissance au cours du temps pour les 5 canaux de tailles comprises entre 5 et 15 mm. Le deuxième graphe représente ces mêmes canaux en unités adimensionnées : chaque canal est adimensionné par sa longueur  $L_0$  et son temps caractéristique d'évaporation  $T_e$ . Les courbes s'alignent toutes et peuvent être ajustées par l'expression suivante :

$$X_d(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t - t_N}{\tau_g T_e}\right) \quad (3.4)$$

où  $X_d = x_d/L_0$  représente la position du front adimensionnée,  $\tau_g$  le temps caractéristique de croissance du matériau en unité adimensionnée et  $t_N$  le temps de nucléation de l'état dense. En effet, la croissance ne démarre pas à  $t = 0$  mais après un certain temps  $t_N$  nécessaire à l'apparition d'un état dense. Ce résultat valide le modèle 3.5 établi page 38 en mettant en avant le ralentissement exponentiel de la croissance :

$$X_d(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\phi_0}{\phi_d} \frac{t}{T_e}\right) \quad (3.5)$$

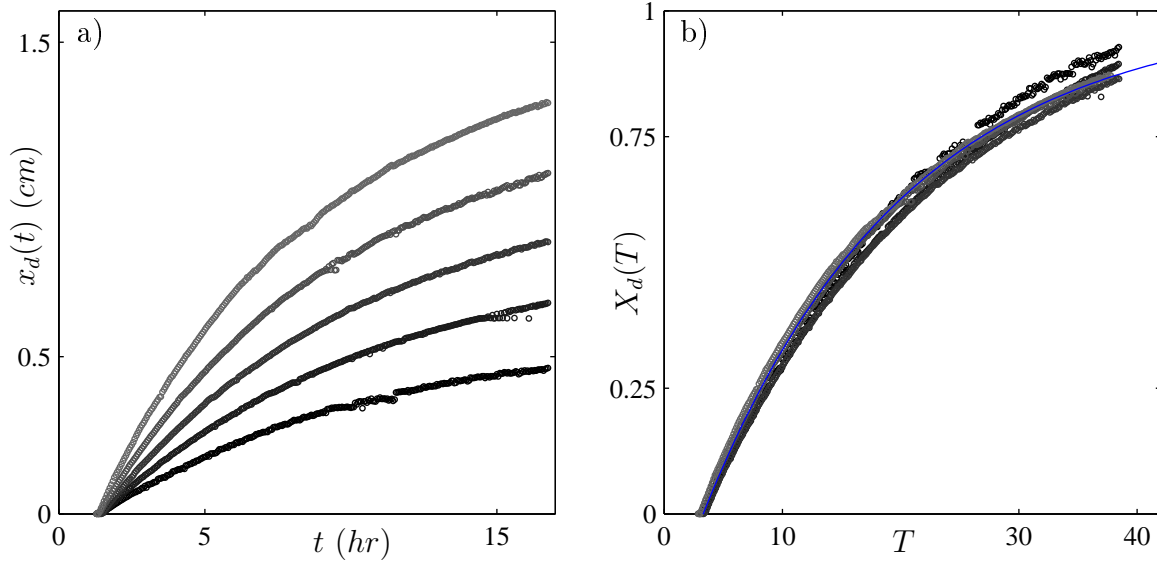


FIGURE 3.14 – a) Position du front au cours du temps  $x_d(t)$  en unités réelles pour 5 canaux de longueurs comprises entre 5 et 15 mm. b) Position du front au cours du temps  $X_d(T)$  en unités adimensionnées pour ces mêmes canaux. La courbe bleue représente l’ajustement 3.4.

La figure 3.15.a représente les temps de nucléation des états denses selon la concentration initiale  $\phi_0$ . Nous savons que la concentration augmente exponentiellement dans les premiers instants selon  $\phi = \phi_0 \exp(T)$  jusqu’à  $T^* = \ln(\sqrt{Pe})$  le temps transitoire (voir chapitre 2). Ainsi, il est possible de distinguer qualitativement deux régimes. Si  $\phi_0 \sqrt{Pe} > 1$ , cela implique que la concentration  $\phi = 1$  est atteinte avant  $T^*$  et on obtient  $\phi_0 \exp(t_N) \approx 1$ . En revanche si  $\phi_0 \sqrt{Pe} < 1$ , l’état dense n’est pas atteint à  $t = T^*$  et continue d’augmenter à une vitesse proportionnelle à  $\phi_0 \sqrt{Pe}$  [32]. On estime  $Pe = 10^4$ , ainsi  $\phi_0 \sqrt{Pe} = 1$  correspond à  $\phi_0 = 0.01$  en ordre de grandeur. Ainsi l’ajustement  $t_N \sim -\ln(\phi_0)$  est valide pour  $\phi_0 > 0.01$  ce qui est en accord avec les points expérimentaux. Un tracé des valeurs issues des simulations numériques des équations de  $t_N$  en fonction de  $\phi_0$  et différentes valeurs de Péclet est présenté dans l’article en annexe A.

Les expressions 3.4 et 3.5 suggèrent  $\tau_g = \phi_d / \phi_0$ . Afin d’exprimer  $\tau_g$  en fonction de  $\phi_0$ , nous avons étudié la croissance de matériaux pour différentes concentrations initiales  $\phi_0 = 0.001 - 0.03$  au sein d’une même géométrie : le canal de  $90 \mu\text{m}$  de large de la puce contenant les canaux de largeurs exponentiellement croissantes. La figure 3.15.b représente ce taux de croissance  $\tau_g$  en fonction de la concentration initiale  $\phi_0$ . L’ajustement est une droite ce qui confirme la proportionnalité entre  $\tau_g$  et  $1/\phi_0$  et s’écrit :  $\tau_g = 0.5/\phi_0$ . Ce résultat suggérerait que  $\phi_d = 0.5$  et ainsi que l’état dense est composé à seulement 50% de PVA/NTC ce qui semble peu probable. D’après les travaux de Jeck *et al.* sur l’activité



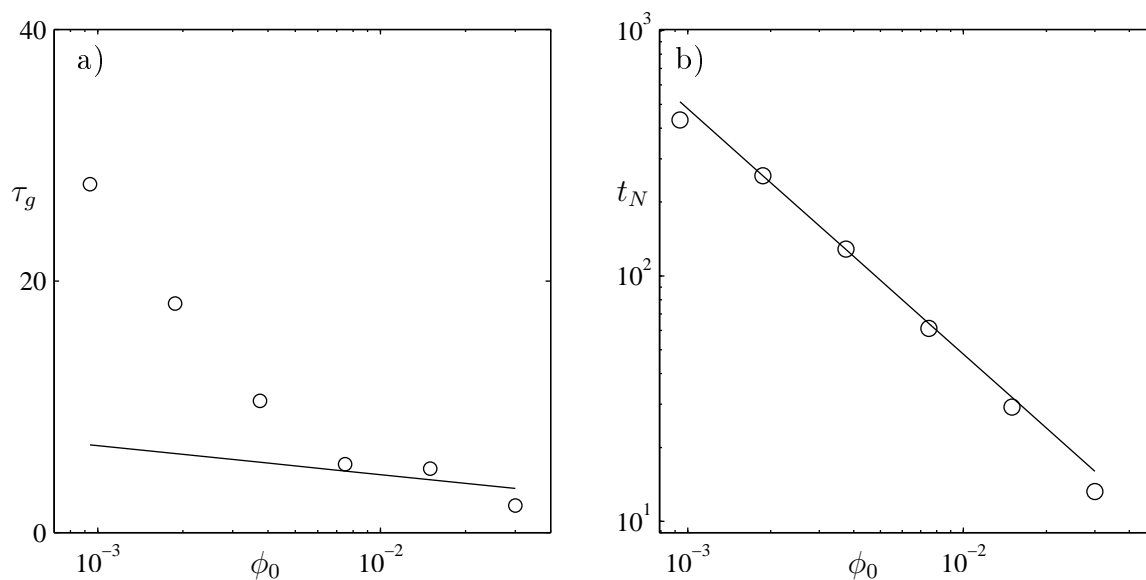


FIGURE 3.15 – a) Temps de nucléation en fonction de la concentration initiale  $t_N(\phi_0)$ . La droite noire représente  $t_N = -0.5 \ln(\phi_0)$ . b) Taux de croissance en fonction de la concentration initiale  $\tau_g(\phi_0)$ . La droite noire est un ajustement  $\tau_g = 0.5/\phi_0$ .

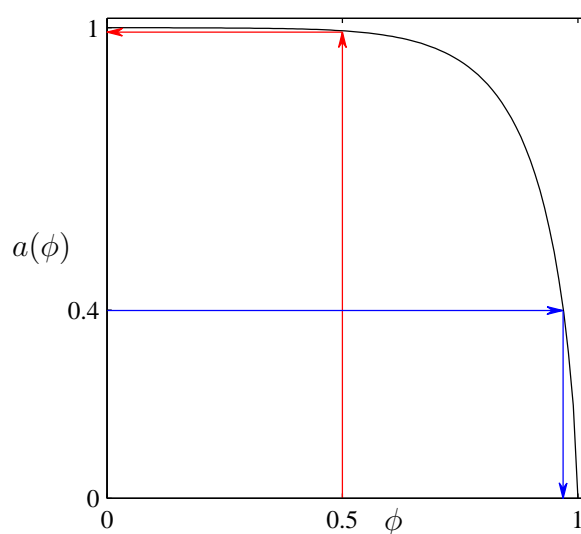


FIGURE 3.16 – Activité théorique du PVA en fonction de sa fraction volumique calculée à partir des données de Jeck *et al.* [47].

de l'eau dans la solution de PVA [47] représentée sur la figure 3.16, lorsque ce dernier est concentré à 50%, son activité est toujours très proche de 1 ( $\approx 0.99$ , flèches rouges sur le graphe). Ce résultat suggère une humidité de 99% pour que la solution arrête de se concentrer et donc de couler, ce qui ne correspond pas aux conditions expérimentales où l'humidité a toujours été inférieure à 40%. Ces conditions réelles impliquent un état dense de concentration toujours supérieure à 95% (flèches bleues sur le graphe). Ainsi, la concentration  $\phi_d$  à l'équilibre est proche de 1 et alors le facteur 0.5 entre la croissance théorique et la croissance expérimentale est la cause d'un autre phénomène mis en évidence dans la partie suivante.

### 3.2.4 Influence de la largeur sur la croissance : explication quantitative de l'écart théorie/expérience

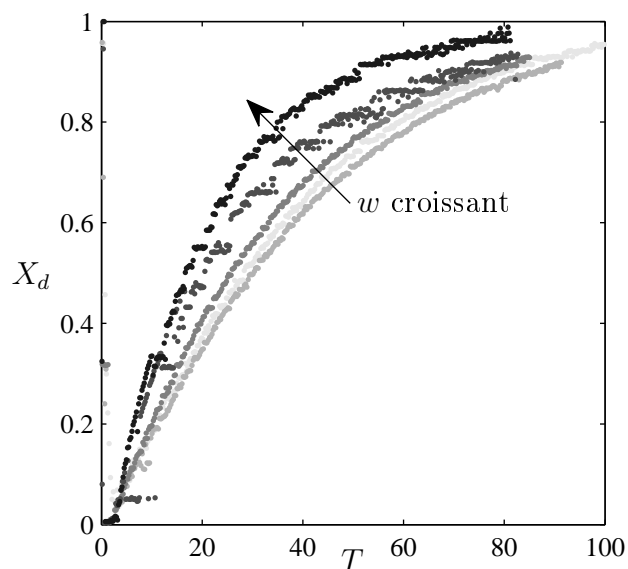


FIGURE 3.17 – Position du front au cours du temps en unités adimensionnées pour 5 canaux de différentes largeurs comprises entre 100 et 500  $\mu\text{m}$  (de gris clair à noir).

L'influence de la largeur a été étudiée à l'aide de la puce de 5 canaux de largeurs différentes comprises entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ , de hauteur et longueurs identiques. La figure 3.17 représente la position du front au cours du temps en unités adimensionnées. Nous pouvons voir que les courbes ne s'ajustent pas : les courbes des largeurs les plus basses sont proches mais plus  $w$  est grand, plus le matériau croît rapidement. Cela suggère que le rapport d'aspect influe sur la croissance du matériau.

Pour comprendre davantage l'influence du rapport d'aspect sur la croissance nous avons spécialement conçu la puce avec les canaux exponentiellement croissants de 10 à 302  $\mu\text{m}$ , de longueur identique et une hauteur  $h = 23 \mu\text{m}$  pour l'ensemble des canaux. En effet, cette dernière offre la possibilité d'étudier les grands rapports d'aspect comme précédemment mais également ceux autour de 1 ( $w \approx h$ ). Les temps caractéristiques de croissance sont représentés sur la figure 3.18 en fonction de la largeur du canal en échelle logarithmique. Il apparaît que les canaux ayant une section ayant un rapport d'aspect inférieur à 2 sont les plus lents et que pour  $w < h/2$  et  $w > 2h$ , la croissance est plus rapide. La croissance est d'autant plus rapide que le rapport d'aspect est élevé comme dans l'expérience précédente.

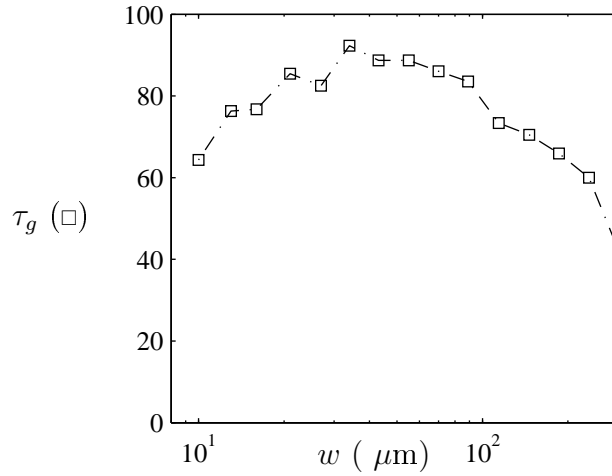


FIGURE 3.18 – Temps caractéristiques de croissance  $\tau_g$  ( $\square$ ) en fonction de  $w$ .

Nous avons mis en place une expérience d'analyse de la section des matériaux décrite dans la partie MEB. La puce contenant l'ensemble des matériaux est cassée à l'aide d'azote liquide à la même position  $x$  définie par la pré-découpe pour la totalité des canaux. Nous avons ensuite réalisé des clichés MEB de l'ensemble des sections des matériaux formés. La figure 3.19 montre quelques exemples de clichés.

La section des matériaux a ensuite été mesurée à l'aide d'un logiciel d'imagerie *ImageJ*. Le rapport  $r$  entre la section réelle et la section idéale est représenté sur la figure 3.20 en bleu. Il est à remarquer que le processus pour réaliser ces matériaux déforme la matrice PDMS de manière non négligeable puisqu'en moyenne la section a diminué de 45 %. L'effet de contraction du matériau lors du séchage est donc bien réel.

Les temps caractéristiques de croissance des matériaux ont été ajoutés en vert sur ce même graphe. Les deux courbes ont la même tendance et permettent d'expliquer le

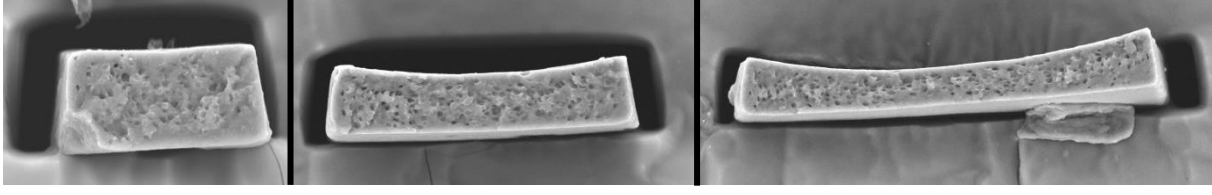


FIGURE 3.19 – Clichés MEB de matériaux formés dans des canaux de largeur 43, 89 et 146  $\mu\text{m}$  (de gauche à droite).

facteur d'ajustement entre  $\tau_g$  et  $1/\phi_0$ . En effet, l'ensemble des calculs théoriques présentés dans le chapitre précédent concernant la conservation du soluté repose sur des bilans de matière. Ces derniers ont été réalisés en considérant simplement que la section du canal est constante le long du canal au cours du temps. Or les résultats présentés ici montrent que cette affirmation n'est pas vraie et ainsi l'approximation 1.39  $\phi_0 V_0 \approx \phi_d V_d$  devient :

$$\phi_0 V_0 S_0 \approx \phi_d V_d S_d \quad (3.6)$$

où  $S_0$  et  $S_d$  représentent respectivement les sections initiale et finale du matériau. Ainsi l'expression théorique de la position du front de croissance devient :

$$X_d(t) = 1 - \exp\left(\frac{\phi_0 S_0}{\phi_d S_d} \frac{t}{T_e}\right) \quad (3.7)$$

Cette expression et l'ajustement 3.4 suggèrent alors :

$$\tau_g = \frac{\phi_d S_d}{\phi_0 S_0} \quad (3.8)$$

En reprenant l'étude faite sur le canal de 90  $\mu\text{m}$  de large pour différent  $\phi_0$ , nous pouvons alors estimer  $\tau_g$ . À l'aide du rapport de surface de ce canal  $r = 0.55$  et d'un état considéré dense pour  $\phi_d \approx 0.95$ , nous trouvons que  $\tau_g \approx 0.5/\phi_0$  ce qui correspond parfaitement à l'ajustement réalisé sur la figure 3.15.a.

Nous avons ainsi rencontré un décalage entre la théorie et l'expérience concernant la croissance d'un matériau que nous avons expliqué par un phénomène de déformation de la matrice PDMS. Nous avons ensuite été capable de quantifier cette déformation : nous sommes donc en mesure d'expliquer et de prédire la croissance d'un matériau à l'aide du modèle théorique. Nous allons maintenant voir ce qui peut influencer cette déformation sans pour autant tenter de la compenser.

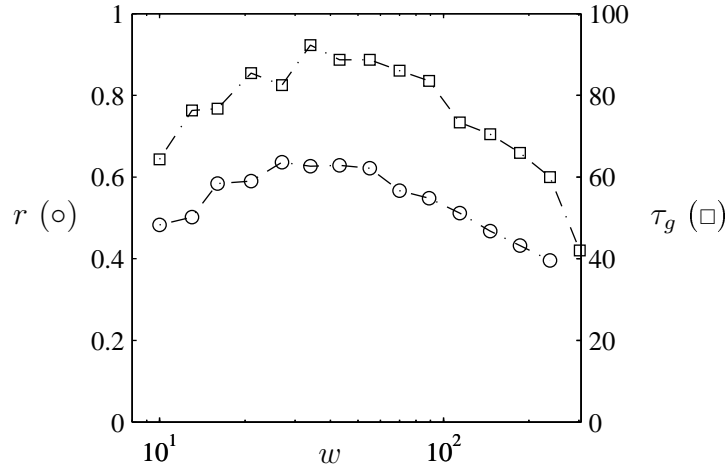


FIGURE 3.20 – Rapport  $r$  entre la section réelle et la section idéale (○) et temps caractéristiques de croissance  $\tau_g$  (□) en fonction de  $w$  issus de la même expérience (PDMS en ratio 1/7).

### 3.3 Perspectives

Dans cette brève partie, nous présentons quelques expériences préliminaires concernant les déformations mécaniques observées. Par manque de temps, nous n'avons pas mis en évidence les mécanismes clés mais les résultats préliminaires présentés ci-dessous constituent des pistes de recherche futures.

#### 3.3.1 Propriétés mécaniques de la matrice

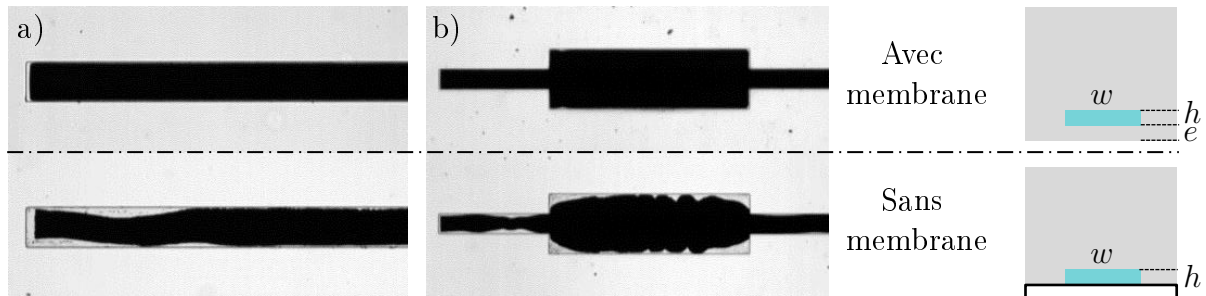


FIGURE 3.21 – Clichés représentant des matériaux dans des canaux après évaporation avec et sans membrane. a) géométrie simple de 100  $\mu\text{m}$  de large. b) géométrie plus complexe de 100  $\mu\text{m}$  de large présentant une surlargeur de 300  $\mu\text{m}$ .

Demko *et al.* ont également mis en forme des micro-matériaux à partir d'encres diluées [48] et ont observé des déflexions significatives du PDMS au moment de la solidification de ce dernier. Ils ont alors proposé une matrice alternative aux propriétés similaires à celles du PDMS avec une rigidité environ 1000 fois plus élevée (le module élastique du PDMS est d'environ 1 MPa). Ils ont ainsi évaporé une encre diluée dans un solvant non-aqueux pour former un matériau dont la section est fidèle au moule. Suivant cette idée, nous avons réalisé une expérience d'évaporation où le canal d'étude est fermé d'un côté par une lame de verre recouverte de PDMS et les 3 autres côtés par un bloc de PDMS avec un ratio de réticulant de 1/5 afin de le rendre plus rigide. La figure 3.21.a montre le matériau final formé. Ce dernier a délaminé pendant l'évaporation aboutissant à un état dense difforme. Cela suggère que la déformation de la membrane ne permet pas d'obtenir les dimensions exactes du moule mais que cette dernière est nécessaire à l'obtention de la forme souhaitée (valable pour nos matériaux PVA/NTC, il peut en être autrement pour d'autres matériaux). Cela est d'autant plus vrai pour une forme plus complexe comme le montre la figure 3.21.b.

### 3.3.2 Estimation des déformations in-situ pendant la croissance et sur les matériaux finaux

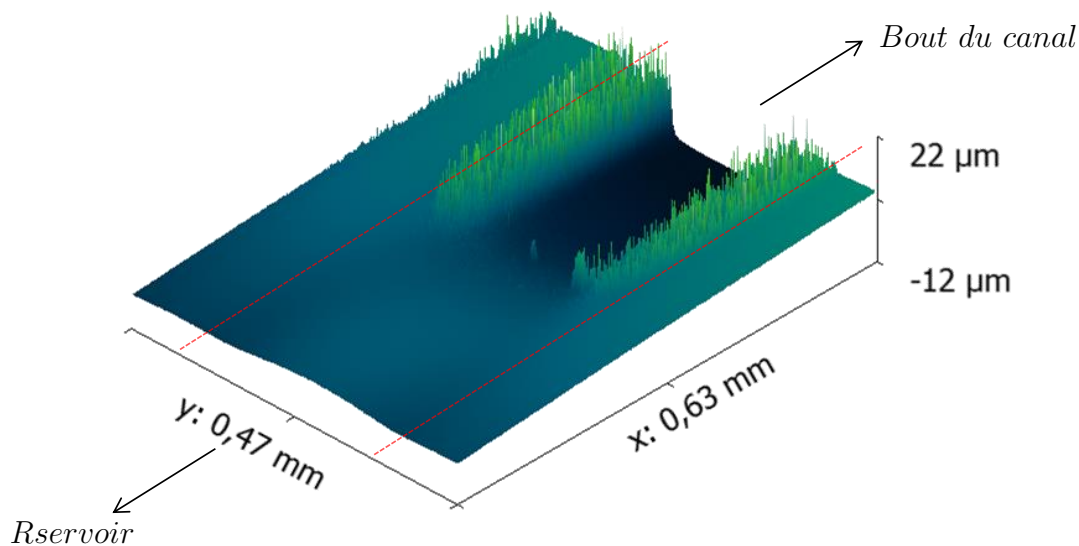


FIGURE 3.22 – Profil 3D d'un canal au niveau de la position du front. Le profil est constant pour les  $x$  supérieurs ou inférieurs.

Pendant la croissance, seules les techniques d'analyse non-intrusives peuvent être utilisées comme la visualisation des fronts de croissance sous microscope. Pour estimer les

déformations du canal, nous avons utilisé un profilomètre optique *Veeco* au laboratoire d'Intégration du Matériau au Système (IMS, Pessac). Ce dernier permet d'établir par interférométrie optique le profil 3D d'une surface. Lors de l'utilisation du dispositif sur verre, il est ainsi possible de suivre les déformations de la surface de la membrane de PDMS au cours de la croissance. Ce n'est donc pas une mesure directe de la déformation du canal mais cela permet une estimation du comportement de ce dernier.

Une reconstruction 3D à l'aide du profilomètre optique de la membrane située au dessus du front de croissance d'un matériau est présentée sur la figure 3.22. Les pointillés rouges représentent la projection des parois verticales du canal à la surface de la membrane. Du côté du réservoir, aucune déformation significative de la membrane n'est visible. En revanche, la membrane se déforme fortement sur une longueur courte d'environ  $400\ \mu\text{m}$  (zone noire, abaissement d'environ  $10\ \mu\text{m}$  de la membrane). Le profil est ensuite constant vers le bout du canal. On peut supposer que l'écoulement devient nul à cause de l'élévation de la viscosité du mélange puis que le matériau fini de sécher sur lui-même entraînant ainsi cette déformation. On peut alors estimer la fraction d'eau restante dans le mélange lorsque l'écoulement devient nul comme étant  $1 - r$ . Cela correspond à environ 40 % d'eau.

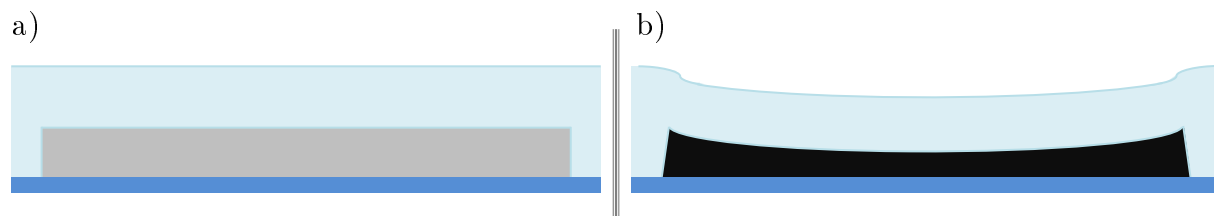


FIGURE 3.23 – Schéma d'une vue en coupe d'un canal sur verre (bleu foncé) avec membrane au-dessus en PDMS (bleu clair) : a) avant le passage du front de croissance et b) après passage du front de croissance.

La figure 3.23 schématise les déformations du canal induites par la croissance du matériau selon les résultats en profilométrie optique. Nous avons dans un premier temps observé une déformation sur la largeur (voir figure 3.8 page 70) mais cette dernière reste faible devant la déformation selon la hauteur. Ces résultats mettent en avant le rôle essentiel que joue la membrane dans la formation de matériaux par pervaporation.

Une fois l'évaporation dans le dispositif sur verre terminée, il est possible d'observer la section des matériaux à l'aide d'un profilomètre mécanique *Dektak* présent au LOF. Une pointe se déplace en ligne droite sur une surface et le logiciel associé à l'équipement enregistre sa hauteur. Il est ainsi possible d'établir des profils de hauteur des matériaux formés comme le montre la figure 3.24. Le premier graphe représente un profil de hauteur mesuré pour un ensemble de matériaux obtenus dans des canaux de largeurs différentes

(échelles différentes selon les deux axes). Le deuxième graphe représente le profil de hauteur d'un matériau pointé sur le graphe précédent. La largeur attendue de ce matériau est de  $90\text{ }\mu\text{m}$  environ (la largeur du canal) contrairement à ce que montre le profil. La pointe utilisée pour la mesure possède cependant une largeur non négligeable et ainsi lorsqu'elle s'approche du matériau, son bord va être en contact avec le matériau avant son centre : elle va commencer à monter. De même, elle ne retombe pas d'un coup sur la lame de verre pour les mêmes raisons. On peut alors seulement estimer la largeur du canal comme étant la distance séparant les deux maximums de hauteur en accord avec la figure.

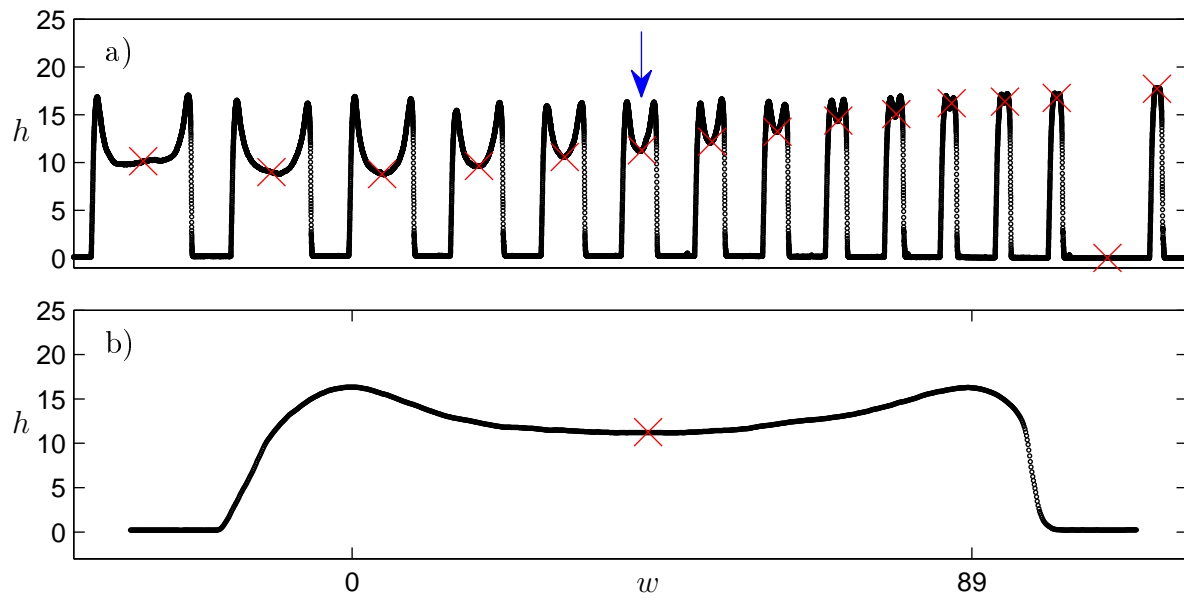


FIGURE 3.24 – a) Profil de hauteur (en  $\mu\text{m}$ ) d'un ensemble de canaux mesuré à l'aide d'un profilomètre mécanique. b) Profil en  $\mu\text{m}$  du canal pointé sur le graphe a).

### 3.3.3 Influence des déformations initiales des canaux

À l'aide du microévaporateur sur verre contenant les canaux de largeurs exponentiellement croissante, nous avons étudié l'influence de la surpression au sein des canaux. En effet, le tube connecté à la puce servant de réservoir permet de générer une surpression ou sous-pression selon la hauteur à laquelle son autre extrémité est placée. En ordre de grandeur,  $1\text{ cm} = 1\text{ mBar}$  et l'ensemble des expériences présentées dans la thèse a été réalisé avec une hauteur de tube de  $\approx 30\text{ cm}$ . Nous avons alors étudié l'influence de cette hauteur de tube sur la section finale du matériau pour 3 surpressions comme schématisé sur la figure 3.25 : 10, 32 et 56 mBar.



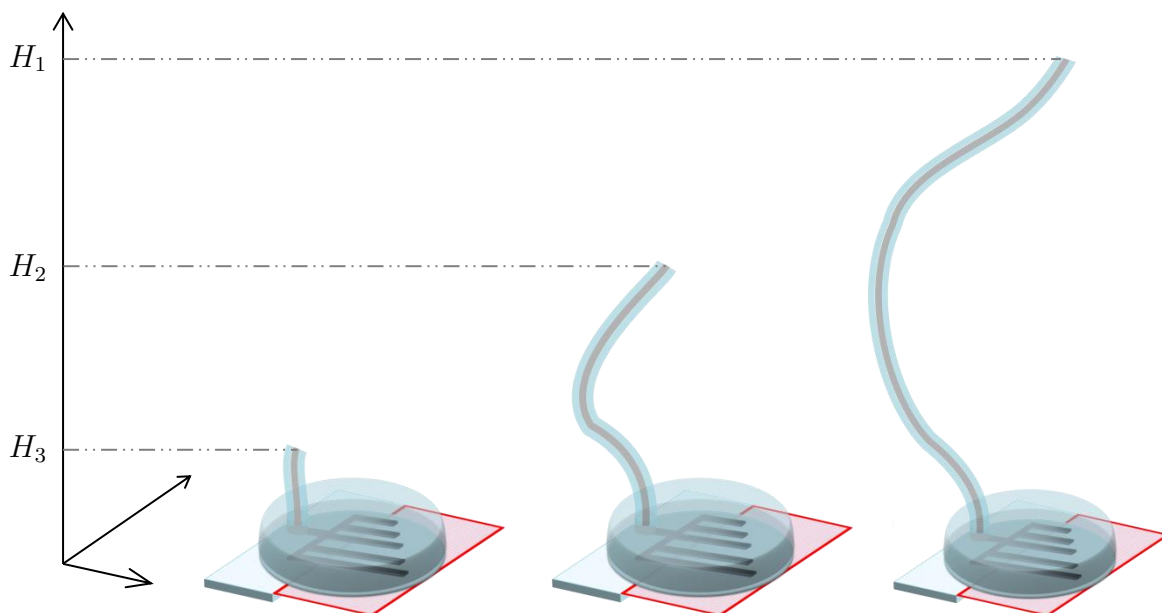


FIGURE 3.25 – Schéma représentant différentes hauteurs de tubes  $H_i$  associées à la pression  $\rho g H_i$  qu'elles génèrent.

Plus précisément nous avons mesuré la section  $s$  des matériaux finaux par profilométrie mécanique et défini le ratio  $r$  comme  $r = s/(hw)$ , voir figure 3.26 pour différentes surpressions initiales. Pour les faibles largeurs, la surpression initiale n'a pas d'effet visible sur  $r$ . En revanche, pour les canaux très larges, on observe un effet étonnant pour les surpressions les plus grandes car les sections des matériaux tendent à nouveau vers la section du canal  $hw$ .

Nous interprétons ce résultat par les surpressions initiales qui déforment significativement les sections initiales des canaux : la section augmentant avec la surpression. Une quatrième expérience est aussi représentée pour une surpression de 32 cm (o) mais avec un PDMS plus rigide (avec un ratio de réticulant plus important). Pour les faibles largeurs, les ratios  $r$  mesurés sont supérieurs aux trois expériences précédentes (et donc meilleurs). Par comparaison des deux expériences à 32 cm de surpression, cette rigidité semble également diminuer les déformations initiales du canal pour les grandes largeurs.

La rigidité de la matrice et sa forme initiale (dictée par la surpression) semblent jouer des effets prédominants sur les déformations finales des matériaux obtenus.

Dans ce chapitre, nous avons montré que le dispositif microfluidique permet la réalisation de matériaux composites grâce à la pervaporation. Ces derniers vont déformer la matrice PDMS lors de leur croissance : les dimensions finales des matériaux sont différentes de celles du moule mais ces déformations semblent indispensables pour conserver la forme

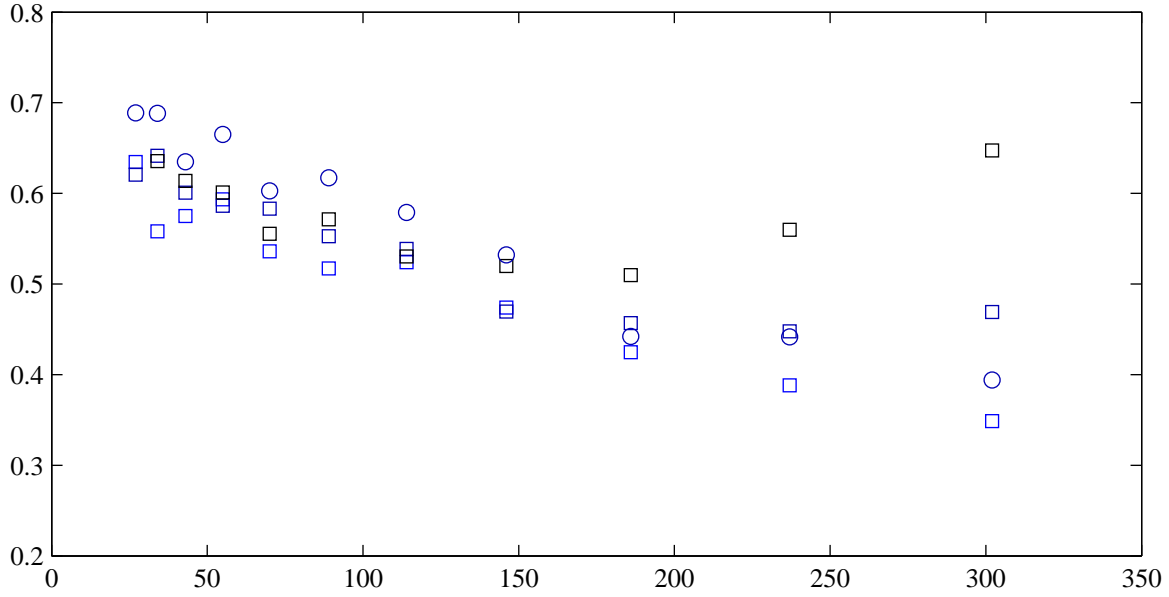


FIGURE 3.26 – Ratios  $r$  de la section mesurée divisée par la section idéale de matériaux construits sous différentes surpressions : 10, 32 et 56 mBar (carrés de bleu à noir) pour un PDMS identique de ratio 1/10. Les cercles représentent les hauteurs pour une surpression de 32 mBar pour un PDMS plus rigide de ratio 1/7. L'ensemble des hauteurs sont mesurées au milieu de la largeur pour  $x \approx 0.3$ .

globale désirée. L'analyse de la section des matériaux couplée à celle de leur croissance a permis de quantifier ces déformations et valider le modèle théorique établi dans le chapitre 1. Nous allons dans le chapitre suivant nous intéresser aux propriétés électriques de ces matériaux.



## Chapitre 4

### Vers les MEMS organiques

On appelle transducteur tout composant capable de fournir comme signal de sortie une grandeur physique en réponse à une autre grandeur physique considérée comme signal d'entrée. Il lie des effets thermiques, mécaniques, optiques, chimiques, électriques ou encore magnétiques. Lorsque le signal de sortie est une grandeur électrique, on parle de capteurs, senseurs ou détecteurs. À l'inverse, si la grandeur électrique est le signal d'entrée, on parle alors d'actionneurs ou moteurs [1].

Dans le cadre des MEMS (acronyme anglais de Microelectromechanical System), les signaux mis en jeu sont, comme le nom l'indique, mécanique et électrique. On peut alors parler d'effets résistifs, capacitifs, inductifs... Ces systèmes intègrent ainsi des matériaux capables de répondre à un stimuli électrique ou mécanique par un effet mécanique ou électrique. La composition chimique et la mise en forme de ces derniers influencent alors fortement les propriétés électrique et mécanique de ces systèmes. La plupart des MEMS sont réalisés en silicium par les techniques de microélectronique. Récemment, la communauté des MEMS étudie les possibilités offertes par les MEMS dits organiques, i.e. réalisés en matériaux polymères ou composites, pour étendre les capacités des MEMS silicium : électronique flexible, biocompatibilité, sensibilité chimique [2, 7, 6, 49, 50]...

Dans de nombreux cas, ces matériaux sont constitués d'une couche sensible capable de déformer par effet bilame la poutre sur laquelle elle est déposée comme le montre la figure 4.1. Dans ce travail, nous avons voulu réaliser une telle configuration et nous verrons ainsi dans ce chapitre la transformation de nos matériaux réalisés par microévaporation en matériaux bicouches. Nous verrons ensuite l'étude de deux effets liés à ces matériaux : l'effet bilame thermique et l'effet piézo-résistif. L'étude de ces effets s'est déroulée en collaboration avec le laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS, situé à Talence) et plus particulièrement avec Isabelle Dufour, Cédric Ayela et Damien Thuau.

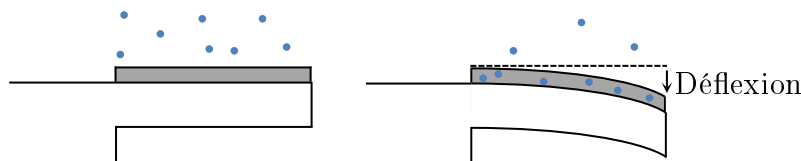


FIGURE 4.1 – Mécanisme de contraintes induites par l'absorption de molécules dans la couche sensible provoquant son expansion et ainsi la déflexion de la poutre.

Le but de ce chapitre est de montrer au travers de deux exemples les possibilités qu'offre la microévaporation pour la réalisation de MEMS notamment à partir de solutions diluées. Nous présentons ainsi les méthodes de fabrication des systèmes étudiés et les résultats principaux liés aux structures finales réalisées. Nous souhaitons mettre en avant des preuves

de concept d'une nouvelle voie de fabrication de MEMS organiques par microévaporation, plutôt que développer un MEMS spécifique aux propriétés innovantes.

## 4.1 Transformation des matériaux formés en bicouche

### 4.1.1 Mise en forme et extraction des matériaux

#### 4.1.1.1 Mise en forme : du simple pavé aux formes complexes

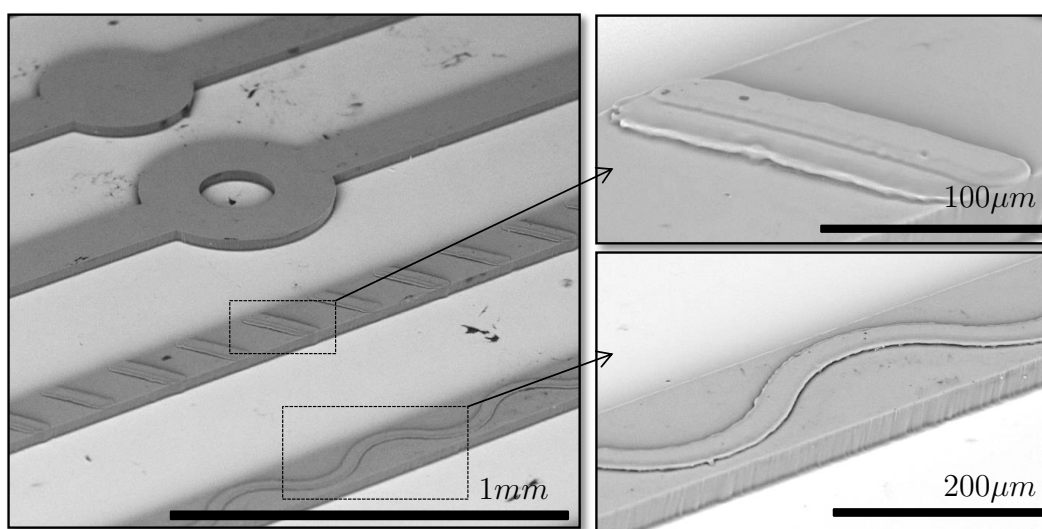


FIGURE 4.2 – Gauche : Wafer de silicium supportant des séries de canaux 3D de  $30\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur surmontés d'autres motifs d'épaisseur plus faible. Droite : zoom sur les encadrés noirs contenant plusieurs niveaux de résines : 3 niveaux de résine en haut et 2 niveaux de résine en bas.

Nous avons étudié jusqu'à présent des matériaux de forme simple directement moulés depuis des canaux de PDMS eux-mêmes issus de photolithographie. Nous avons également montré dans le chapitre 2 que la photolithographie peut-être plus complexe, comprenant plusieurs niveaux de résine comme le montre la figure 4.2. Nous avons alors réalisé différents motifs que nous avons moulés dans du PDMS. Nous avons ensuite réalisé des matériaux PVA/NTC dans ces canaux aux géométries variées. La figure 4.3 montre des exemples de matériaux PVA/NTC avant réalisation dans le dispositif en PDMS et après réalisation en imagerie MEB. Nous avons ainsi réalisé des matériaux moulant des changements de hauteurs et de largeurs avec succès présentant peu de défauts. La figure 4.4 met en avant la formation d'un matériau complexe en forme de *graphène*. Ce canal peut être vu comme un

ensemble de canaux présentant des intersections et lors de la fabrication du matériau, l'état dense progresse dans plusieurs canaux simultanément. Il parcourt ainsi des séparations et regroupements de canaux n'impliquant pas de défauts dans le matériau final. Le dispositif en PDMS présente ainsi l'avantage de permettre la réalisation de nombreuses formes de matériaux. Ceux présentés sur les figures sont issus d'une évaporation de solutions PVA/NTC mais il est également possible de réaliser d'autres matériaux par insolation UV de résines photosensibles, comme dans le procédé MIMIC développé par Whitesides *et al.* [12].

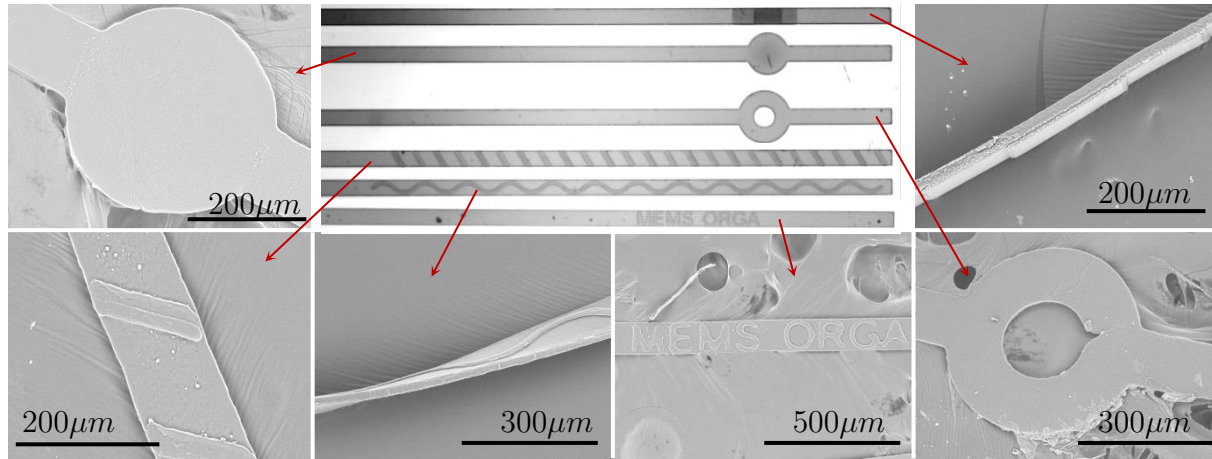


FIGURE 4.3 – Au centre : image microscopique de canaux complexes remplis de solution PVA/NTC. Autour : clichés MEB des matériaux correspondant au canaux (flèches rouges).

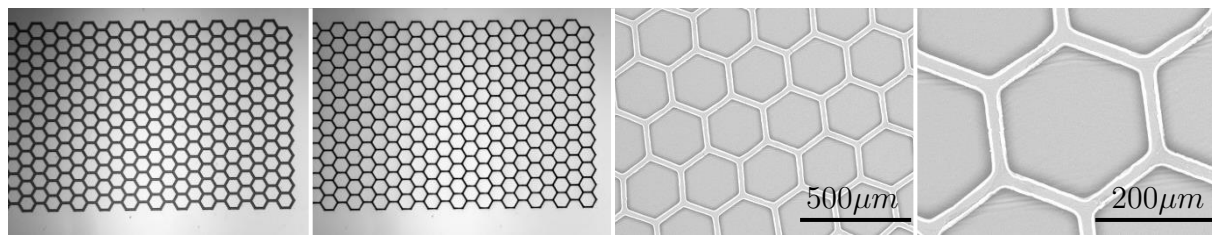


FIGURE 4.4 – À gauche : images microscopiques d'un canal complexe en forme de *graphène* avant et après évaporation. À droite : clichés MEB du matériau obtenu.

Nous avons réalisé une forme plus complexe présentée sur la figure 4.5. Elle a été réalisée à partir de la photolithographie du motif présenté dans l'encadré qui représente grossièrement le patron d'une chaussure. Nous avons ensuite réalisé un matériau PVA/NTC au sein d'une puce microfluidique contenant ce motif, comprenant également 9 canaux d'entrée de  $100\text{ }\mu\text{m}$  de large. Nous avons ensuite extrait ce matériau du dispositif puis

nous avons coupé les parties de ce dernier moulant les canaux d'entrée. Nous l'avons plié à l'aide de pinces de précision et enfin nous avons utilisé les parties coupées pour le lacer toujours à l'aide des pinces de précisions. Ce cliché MEB a remporté le 1<sup>er</sup> prix du concours Images de Chimistes 2013 organisé par le Club Jeune de la Société Chimique de France et a été publié dans L'Actualité Chimique n°381 (Janvier 2014).

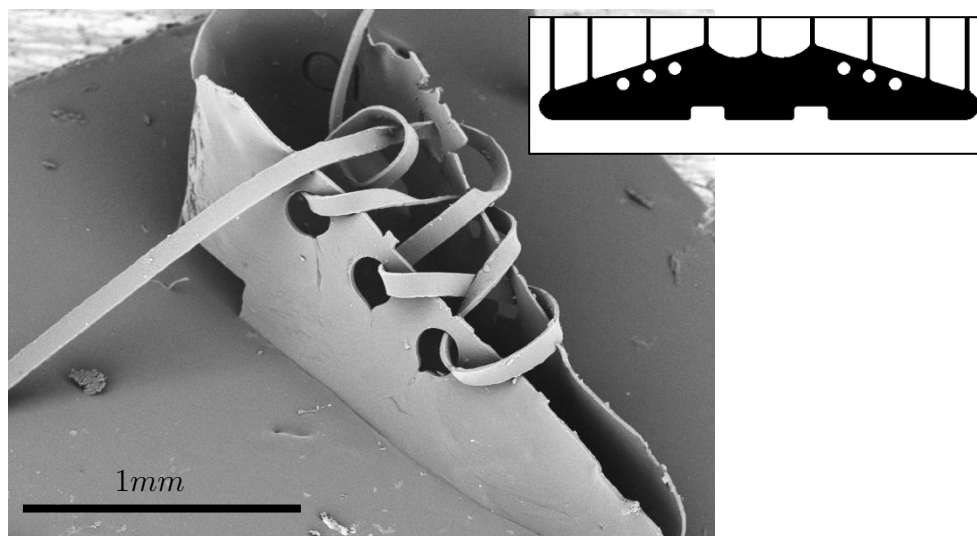


FIGURE 4.5 – Chaussure réalisée en PVA/NTC. Le motif évaporé est présenté dans l'encadré. Il a ensuite été plié puis lacé à l'aide de pinces de précision.

#### 4.1.1.2 Extraction sans altération des propriétés du matériau

L'extraction des matériaux du dispositif en PDMS est un véritable enjeu puisqu'il peut conduire à la détérioration de ces derniers. En effet, les premières puces microfluidiques comprennent une membrane collée au bloc de PDMS par gradient ou par plasma (voir chapitre 2). Les matériaux formés sont alors piégés à l'intérieur et il est nécessaire de peler cette membrane pour les récupérer. Cette étape chronophage réalisée à l'aide de pinces de précision consiste en une longue manipulation de la puce impliquant souvent la détérioration des matériaux. Nous avons également employé la méthode qui consiste à pincer le matériau au travers de la membrane puis à tirer dessus, la membrane de PDMS se déchirant facilement. Cette méthode est très rapide mais les matériaux subissent des contraintes à l'extraction pouvant conduire à leur étirement.

C'est pour cela que nous avons mis en place la fabrication de dispositifs microfluidiques ne nécessitant pas de collage du bloc contenant les canaux sur la membrane (voir figure 4.6 et chapitre 2). Ainsi, lorsque l'évaporation est terminée, il suffit de séparer les deux éléments



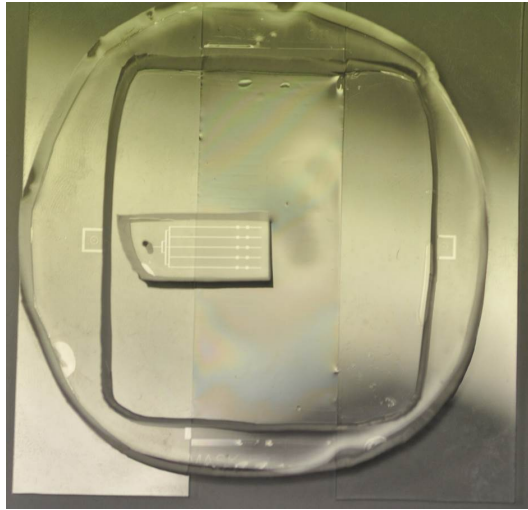


FIGURE 4.6 – Dispositif PDMS sans collage : le contour a servi à récupérer la membrane par collage plasma et l'ensemble est reporté sur deux lames de verre. Ainsi, la membrane est suspendue entre ces lames et peut recevoir un bloc (ou d'avantage) sans collage plasma contenant une série de canaux, l'adhésion étant assurée par l'affinité que présente le PDMS sur lui-même.

de PDMS sans forcer ni même toucher au matériau qui reste alors dans le bloc. Comme il n'adhère pas à ce bloc, il est directement récupérable sans détériorations à l'aide des pinces de précision.

## 4.1.2 Vers des bicouches

### 4.1.2.1 Méthode de fabrication

Nous verrons plus loin que les systèmes étudiés nécessitent la réalisation de matériaux bicouches. Nous en présentons ici la méthode de fabrication schématisée sur la figure 4.7. Le premier schéma représente le dispositif sans collage plasma entre le bloc et la membrane contenant des matériaux. Ce bloc est ensuite retiré de la membrane, il contient les matériaux. On utilise alors un second bloc PDMS présentant les mêmes canaux en miroir comme on peut le voir à droite sur la figure, ces canaux pouvant être d'une hauteur différente. Les deux blocs sont disposés l'un contre l'autre via un alignement effectué à la main sous microscope. Le PDMS adhérant sur lui-même, une fois les blocs l'un contre l'autre, il n'est pas possible de les faire glisser l'un par rapport à l'autre afin d'affiner l'alignement. Toutefois, ce n'est pas un collage, il est donc possible d'effectuer plusieurs essais jusqu'à obtenir un alignement acceptable. L'étape suivante consiste à remplir les canaux vides

de ce qui constituera la deuxième partie du bicouche formé (nous avons utilisé une colle photoréticulable sous UV décrite un peu plus loin). Il ne reste plus qu'à séparer les deux blocs pour récupérer le bicouche formé. Il est à remarquer que le matériau final obtenu ne nécessite pas de manipulation intermédiaire à l'aide de pinces de précision.

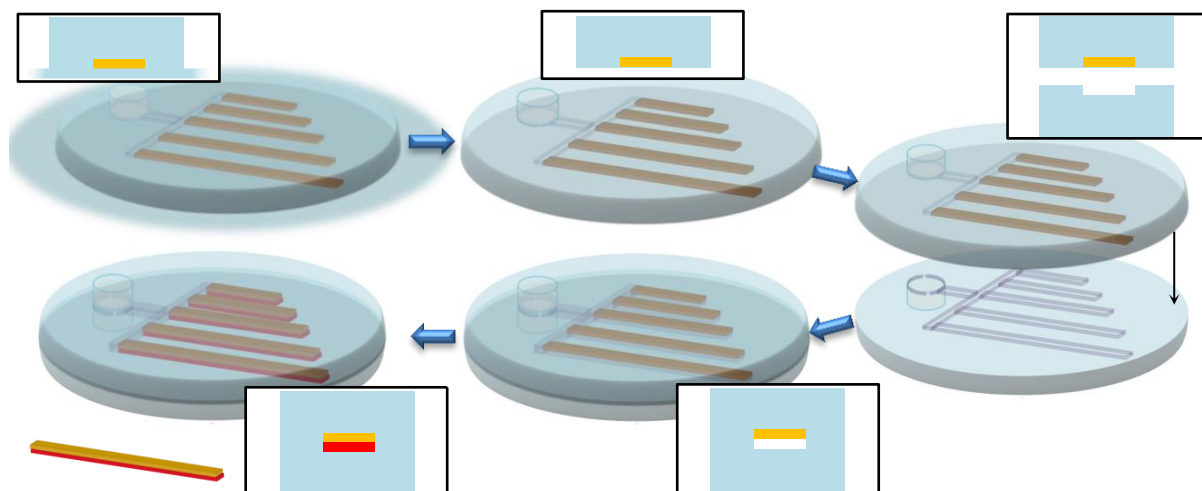


FIGURE 4.7 – Méthode de fabrication de matériaux bicouches. Les encadrés représentent une vue en coupe. Un bicouche obtenu est présenté sur la dernière étape.

#### 4.1.2.2 Exemples de matériaux formés

Nous avons réalisé des bicouches à partir des matériaux PVA/NTC afin d'étudier l'effet piézorésistif. Ils sont compatibles avec la deuxième couche qui est réalisée en NOA 61 (Norland Optical Adhesive 61) par la technique MIMIC de Whitesides *et al.* [12, 51]. Le choix de cette colle photoréticulable aux UV s'explique par sa propriété suivante : elle ne réticule pas en présence d'oxygène. Cela signifie qu'après insolation sa surface reste collante si elle est au contact de l'air au moment de l'insolation. Le PDMS étant perméable à l'oxygène, cela signifie qu'après insolation aux UV de la NOA dans un canal, sa surface en contact avec les parois de PDMS n'est pas réticulée. Il est alors possible de reporter le matériau bicouche formé sur une autre surface, typiquement du verre, afin d'insoler de nouveau pour faire adhérer la NOA sur cette surface. C'est ainsi que nous avons reporté nos matériaux sur de petits éléments de verres de quelques millimètres de côté. La figure 4.8 montre la réalisation de telles structures. Il s'agit de ponts : la couche du dessus de  $20\ \mu\text{m}$  environ correspond au matériau PVA/NTC et en-dessous se trouve la NOA. Cette dernière comporte deux hauteurs différentes issues d'une photolithographie deux niveaux :  $90\ \mu\text{m}$  de hauteur pour le pont et  $160\ \mu\text{m}$  de hauteur au niveau des plots. Ces derniers sont espacés

de 2.5 mm pour cet exemple et le pont est parfaitement suspendu et ne présente pas de déformations.

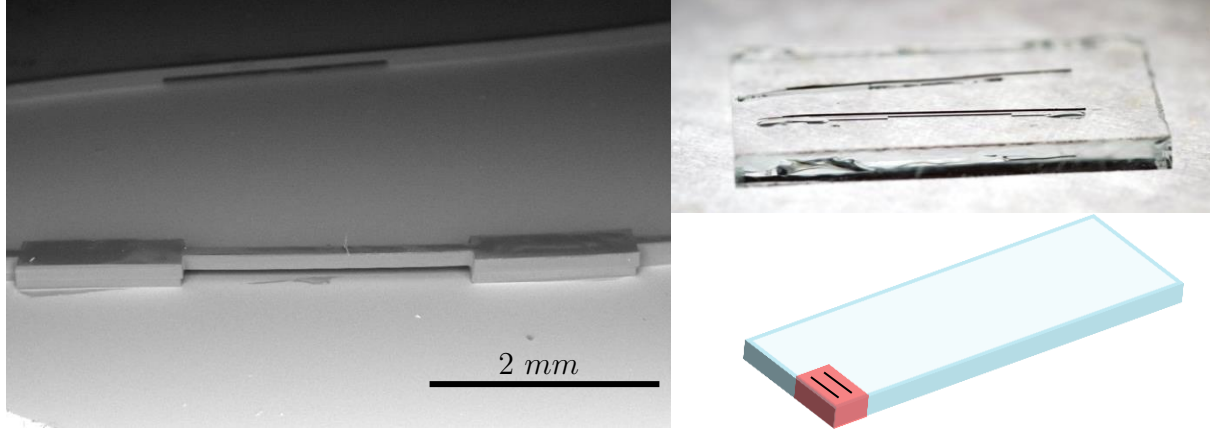


FIGURE 4.8 – À gauche : cliché MEB de deux ponts PVA/NTC//NOA. À droite : photographie de l'élément de verre supportant deux ponts PVA/NTC//NOA. Les dimensions de l'élément de verre sont schématisées en rouge sur une lame de verre de microscopie classique de dimension  $26 \times 76$  mm.

Nous avons également réalisé des bicouches pour étudier l'effet bilame thermique. Nous avons conservé la NOA comme deuxième couche pour l'avantage de report sur verre qu'elle offre. Nous avons également décidé d'utiliser la technique MIMIC pour la première couche ce qui permet d'obtenir des bicouches très rapidement en moins d'une heure si les blocs PDMS sont prêts. Le bicouche est plus simple que précédemment : les deux couches sont de hauteurs régulières et similaires de  $50 \mu\text{m}$  environ. Le matériau ainsi formé est reporté sur un petit élément en verre de quelques millimètres de côté de telle sorte qu'il dépasse de plusieurs millimètres de cet élément en verre. Cela constitue ainsi une poutre suspendue libre de mouvement. Nous avons choisi pour la première couche le PEGDA (Polyethylene glycol Diacrylate) que l'on mélange avec son photoinitiateur, le DMPA (2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone) [52, 53]. Ce matériau est entièrement réticulé sous UV et la NOA adhère bien dessus. Nous n'avons pas cherché à optimiser le couple de matériaux utilisés car le but est de mettre en avant la technique de fabrication plutôt que les performances du bilame thermique. La figure 4.9 montre les structures réalisées.

Dans les deux cas présentés ici, lorsqu'on sépare les deux blocs de PDMS, si le bicouche reste du côté du bloc contenant la première couche, cela signifie que la partie en NOA dépasse du bloc. Nous avons dans ce cas directement déposé la lame de verre sur la NOA non-réticulée à sa surface puis insolé aux UV : le matériau ne nécessite alors aucune manipulation à l'aide de pinces. Cela ne se produit pas toujours pour le pont PVA/NTC//NOA,

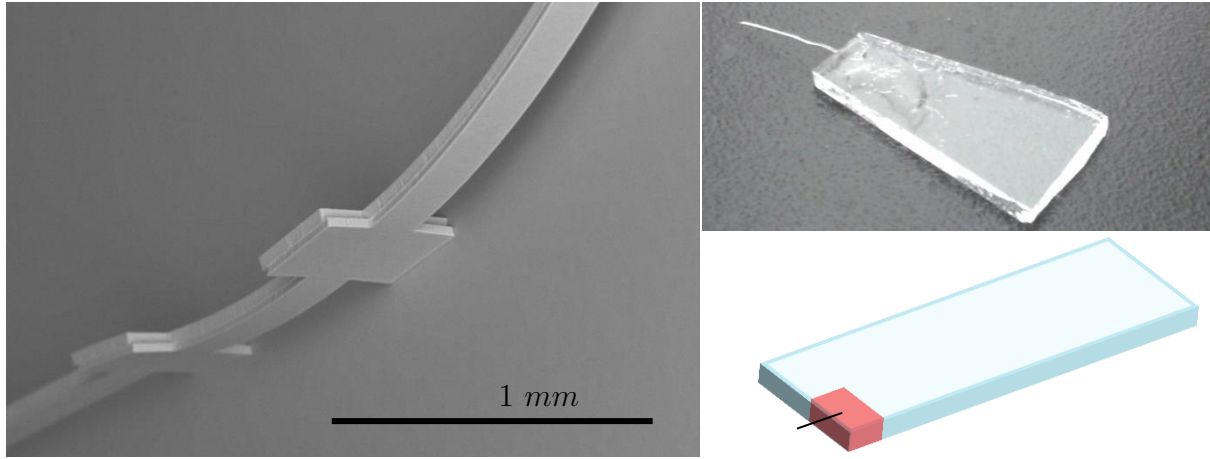


FIGURE 4.9 – À gauche : cliché MEB d’une structure PEGDA/DMPA//NOA présentant deux surlargeurs. À droite : photographie de l’élément de verre supportant une poutre suspendue PEGDA/DMPA//NOA. Les dimensions de l’élément de verre sont schématisées en rouge sur une lame de verre de microscopie classique de dimension  $26 \times 76$  mm.

la partie en NOA étant plus épaisse. En revanche, cela est toujours vrai pour le bicouche PEGDA/DMPA//NOA car c’est la NOA qui possède le moins d’affinité avec le PDMS.

## 4.2 Étude de deux bicouches : effet bilame thermique et effet piézorésistif

### 4.2.1 Effet bilame thermique

Nous souhaitons suivre les déformations subies par un bicouche PEGDA/DMPA//NOA induites par une variation de température. Le bicouche étudié possède une géométrie simple : largeur et épaisseur constantes et identiques pour les deux parties le constituant (hauteur totale  $h = 50 + 50 = 100 \mu\text{m}$ , largeur  $w = 150 \mu\text{m}$ ). Le changement de température conduit à une expansion ou une contraction des matériaux dans toutes les directions généralement imperceptible. C’est une propriété dépendant intrinsèquement de la nature des matériaux : on parle d’expansion thermique d’un matériau auquel on associe un coefficient d’expansion thermique noté  $\alpha$ . Ce dernier quantifie l’allongement d’un matériau par unité de température à pression constante. Chaque matériau ayant son propre coefficient d’expansion thermique, cela signifie que deux matériaux aux dimensions identiques ne s’allongent pas de la même quantité pour une même élévation de température. Ainsi, lorsque deux bandes de ces matériaux sont collées l’une à l’autre, l’élévation de tempé-

rature conduit à la courbure de l'ensemble du côté du matériau possédant le coefficient d'expansion thermique le plus faible comme le montre la figure 4.10 : c'est l'effet bilame thermique.

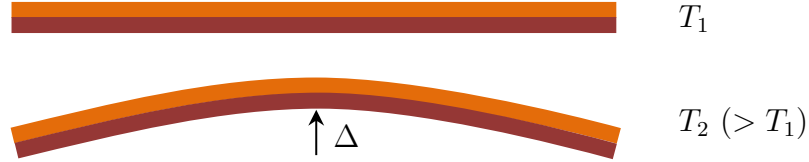


FIGURE 4.10 – Matériau bicouche soumis à une élévation de température : le matériau se courbe du côté de l'élément possédant le coefficient d'expansion thermique le plus faible.

Dans le domaine de l'élasticité linéaire, de nombreux travaux montrent la relation suivante qui lie la flèche de déformation à l'élévation de température [54, 55] :

$$\Delta \propto \frac{L^2}{h} \Delta T \Delta \alpha \quad (4.1)$$

où  $\Delta T$  est l'écart de température,  $\Delta \alpha$  la différence de coefficients d'expansion thermique,  $h$  l'épaisseur du bicouche et  $L$  sa longueur. La formule exacte présente un facteur qui dépend des modules d'Young des matériaux et des rapports d'épaisseur des deux couches et des conditions aux limites (encastrement ou non par exemple).

#### 4.2.1.1 Montage expérimental

Pour étudier le matériau bicouche réalisé en PEGDA/DMPA//NOA, il est nécessaire de photographier l'échantillon subissant une rampe de température contrôlée. Pour cela, nous avons mis en place le dispositif visible sur la figure 4.11 comprenant un microscope équipé d'une platine Peltier. Cette dernière permet un contrôle de température à  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  et est percée en son centre afin de garantir l'acquisition d'images. La température de cette platine est transférée au dispositif présenté à droite sur la figure comprenant une lame de saphir surmontée d'une couronne de PDMS contenant un bain d'huile silicone inerte chimiquement. Nous avons choisi la lame de saphir car elle possède une meilleure conductivité thermique que le verre garantissant un meilleur transfert de chaleur de la platine vers le bain.

Le matériau est plongé dans le bain comme suit : la lame de verre est insérée dans la fente du PDMS prévue à cet effet (voir schéma). Cela permet l'observation de la tranche du bilame par dessus comme le montre la figure 4.12.



FIGURE 4.11 – À gauche : Microscope équipé d'une platine Peltier pilotée par ordinateur via Matlab. À droite : photo et schéma en vue de dessus du dispositif contenant le bain dans lequel est plongé l'échantillon.

Nous avons utilisé un thermocouple pour mesurer la température dans le bain d'huile silicone au cours des expériences. Lorsqu'une consigne de température est atteinte par la platine Peltier, la température du bain se stabilise quelques minutes plus tard à une température légèrement différente. Cette différence s'explique par des pertes de chaleur entre chaque partie du dispositif. Nous avons ainsi suivi les déformations du bicouche de dimensions  $L = 6 \text{ mm}$ ,  $h = 100 \text{ }\mu\text{m}$  et  $w = 150 \text{ }\mu\text{m}$  dans le temps en fonction de différents créneaux de température.

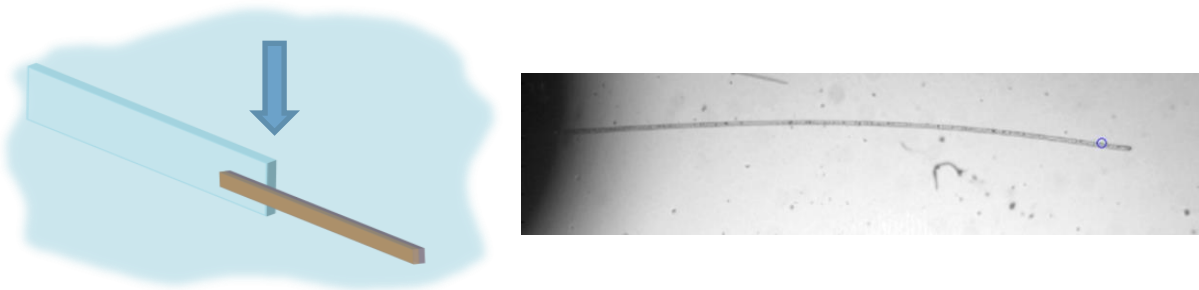


FIGURE 4.12 – Schéma montrant le sens d'observation de l'échantillon. Image microscopique d'un bicouche dans le bain d'huile silicone. La position proche du bout du matériau peut être suivie grâce au logiciel Matlab (rond bleu).  $L = 6 \text{ mm}$ ,  $h = 100 \text{ }\mu\text{m}$  et  $w = 150 \text{ }\mu\text{m}$ .

## 4.2.1.2 Résultats

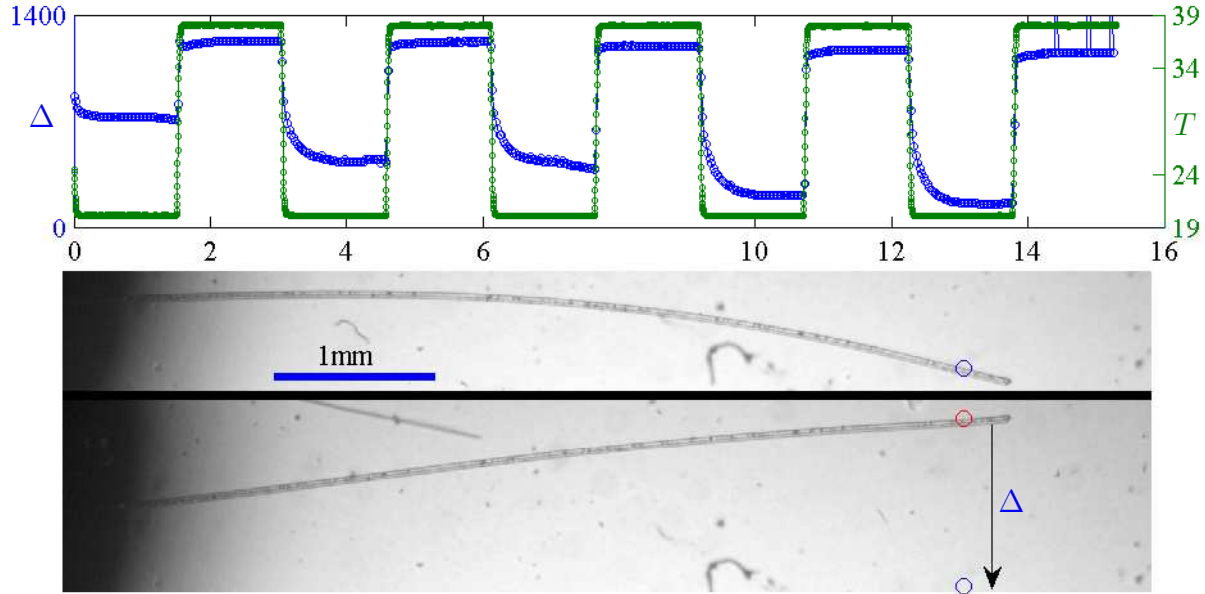


FIGURE 4.13 – Expérience d'un bilame PEGDA/DMPA/NOA soumis à des créniaux de température compris entre 20 $^{\circ}\text{C}$  et 38 $^{\circ}\text{C}$  (en vert sur le graphe). En bleu est représenté la position en  $\mu\text{m}$  proche du bout du bilame (cercle sur les images) enregistré au cours du temps. La position enregistrée sur la première image à une température donnée a été reportée sur la seconde correspondant à la deuxième température.  $L = 6 \text{ mm}$ ,  $h = 100 \mu\text{m}$  et  $w = 150 \mu\text{m}$ .

Nous présentons ici deux expériences similaires où la température est imposée sous forme de créniaux compris entre deux valeurs de température. Chaque palier dure 90 minutes et la température du bain représentée en vert sur les figures 4.13 et 4.14 se stabilise bien en quelques minutes. Elle varie de  $\Delta T = 18^{\circ}\text{C}$  entre 20 $^{\circ}\text{C}$  et 38 $^{\circ}\text{C}$  pour la première expérience et de  $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$  entre 24.5 $^{\circ}\text{C}$  et 29.5 $^{\circ}\text{C}$ . Sur chaque figure sont présentées deux images du bicouche associées aux deux températures de consigne. La position du bout du bicouche est détectée par traitement d'images (cercles de couleur sur les images). La position du bout du bicouche de la première image est également représentée sur la deuxième par le rond bleu. Nous avons suivi cette position au cours de l'expérience, elle correspond au tracé bleu sur le graphe. Il apparaît clairement que chaque changement de température modifie la courbure du matériau : l'effet bilame thermique est bien présent et la flèche  $\Delta$  est d'autant plus grande que l'écart en température est grand. Cependant il n'est pas possible d'associer une position (du bout du canal) à une température, et

de vérifier ainsi l'équation classique du bilame élastique 4.1. En effet, nous observons des dérives lentes dans chacune des expériences se traduisant (1) soit par une augmentation de l'amplitude de déplacement à chaque nouveau cycle de température, (2) soit par une déviation globale du système pour une amplitude de déplacement constante.

Nous pouvons mettre en cause plusieurs aspects de l'expérience pouvant conduire aux dérives observées :

- les déformations du bicouche impliquent des contraintes telles qu'au moins un des matériaux entre dans son domaine plastique,
- les matériaux présentent une réponse visco-élastique,
- l'adhérence entre les deux matériaux n'est pas parfaite,
- le dispositif n'est pas totalement adapté à l'expérience.

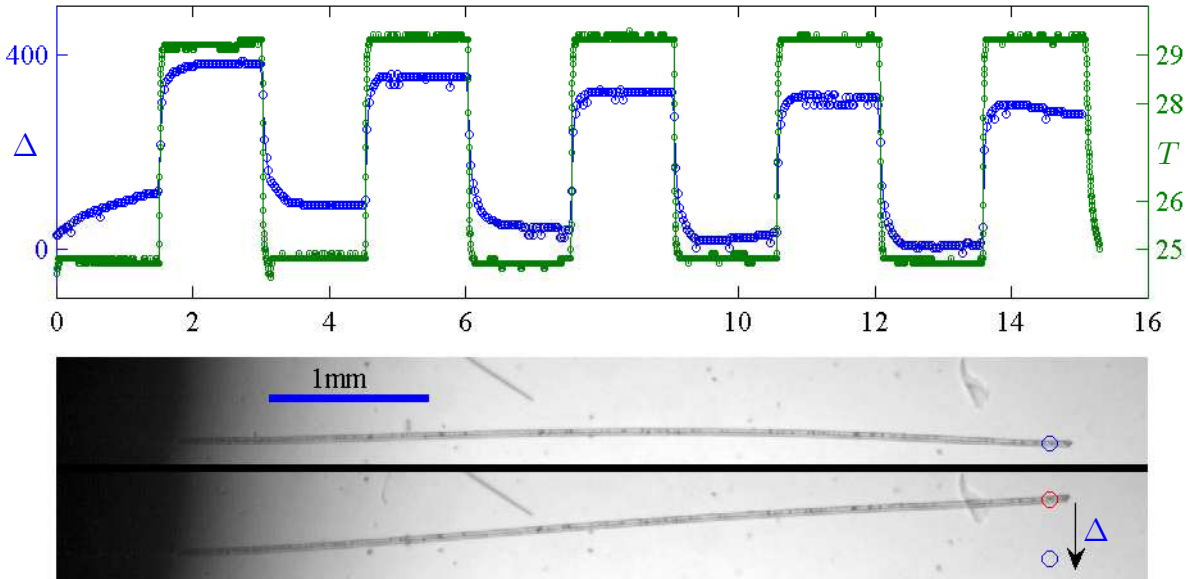


FIGURE 4.14 – Expérience d'un bilame PEGDA/DMPA//NOA soumis à des créneaux de température compris entre 24.5°C et 29.5°C (en vert sur le graphe). En bleu est représenté la position en  $\mu\text{m}$  proche du bout du bilame (cercle sur les images) enregistré au cours du temps. La position enregistrée sur la première image à une température donnée a été reportée sur la seconde correspondant à la deuxième température.  $L = 6 \text{ mm}$ ,  $h = 100 \text{ }\mu\text{m}$  et  $w = 150 \text{ }\mu\text{m}$ .

L'adhérence entre les matériaux n'a pas été étudiée, toutefois, nous n'avons observé aucun effet de glissement ou décollement des deux parties du bicouche (à une échelle d'observation similaire à celle des figures 4.14 et 4.13). Afin de s'affranchir d'éventuels problèmes liés à la fixation de l'élément de verre dans le dispositif en PDMS, nous avons



toujours corrigé la position relevée au bout du bicouche par une position proche de sa fixation sur l'élément de verre.

Il est possible de quantifier la valeur du taux de déformation maximal dans le bicouche à partir de l'équation 4.2 :

$$\epsilon = \frac{h\Delta}{L^2} \quad (4.2)$$

avec  $L$  la longueur du bicouche,  $h$  la hauteur totale du bicouche et  $\Delta$  la flèche en bout de poutre comme schématisé sur la figure 4.15. Dans notre expérience,  $L = 6$  mm,  $h = 100$   $\mu$ m et  $\Delta$  vaut au maximum 1 mm et on en déduit alors qu'au maximum  $\epsilon = 0.4\%$ . D'après la fiche technique de la NOA 61, le seuil de plasticité est atteint pour des déformations supérieures à 1.5%. Nous sommes ici dans le régime élastique pour la NOA 61 et nous supposons que le taux de déformation est suffisamment faible pour qu'il en soit de même pour la partie PEGDA/DMPA du bicouche.

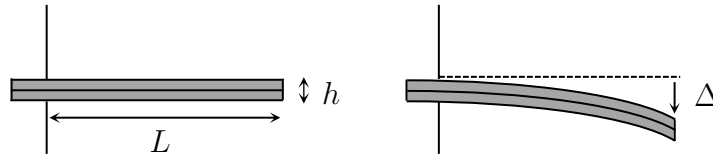


FIGURE 4.15 – Schéma de la flèche au bout du bicouche.

Malgré le manque de reproductibilité, nous avons réussi la réalisation rapide d'un bilame thermique. Ce dernier présente des déflexions qui dépendent des écarts de température mais les déformations observées ne suivent pas les formules classiques du bilame thermique. Parmi les quelques pistes évoquées, il resterait à caractériser mécaniquement les propriétés élastiques et visco-élastiques de nos matériaux afin de comprendre les dérives observées. Par manque de temps, nous n'avons pas pu aller plus loin dans ces analyses.

### 4.2.2 Effet piézorésistif

Nous souhaitons observer la variation de résistance du bicouche PVA/NTC//NOA en forme de pont sous contrainte mécanique pouvant être statique ou dynamique (effet piézorésistif). Cette géométrie particulière (pont et bicouche) est née de discussions et d'optimisations avec le groupe de l'IMS afin d'augmenter la réponse électrique de ces matériaux. Dans le premier cas que nous n'étudierons pas, l'expérience consiste à appuyer sur le pont au centre à l'aide d'une pointe et d'observer directement les variations de la résistance du matériau. L'étude sous contrainte dynamique consiste à appliquer de manière répétée une même contrainte : on parle alors de vibration à laquelle on peut associer une fréquence.

Dans ce deuxième cas, les ponts réalisés vont entrer en résonance pour une valeur de fréquence notée  $f_r$ . Nous montrerons brièvement ici que cette fréquence est visible et peut être suivie par des mesures électriques. Nous verrons également à titre d'exemple, qu'il est possible de réaliser un capteur d'humidité.

#### 4.2.2.1 Montage expérimental

Pour étudier l'effet piézorésistif de nos matériaux c'est-à-dire l'effet de la déformation sur leur résistance électrique, il est nécessaire de les cabler. Les images de la figure 4.16 montrent les différentes étapes de la réalisation des contacts électriques. L'échantillon est un pont collé sur une lamelle de verre de 14 mm de diamètre comme celui présenté sur le cliché MEB de la figure 4.8. La première étape consiste à fixer l'ensemble sur un support puis à disposer un câble de cuivre. Il est également nécessaire de fixer le support et le câble pendant l'étape suivante : le dépôt de la laque d'argent. En effet, cette dernière est déposée à l'aide d'un pinceau avec beaucoup de précaution : un dépôt au niveau du pont fausserait la résistance électrique du matériau. Le deuxième contact est réalisé de manière identique puis un dépôt de NOA est effectué sur chaque côté afin de lier les câbles de cuivre directement sur la lamelle de verre. Cette étape n'est pas effectuée en premier car la NOA peut s'infiltrer sous le pont par capillarité et de fait ce n'est plus un pont. Le dépôt d'argent préalable ne permet pas à la NOA de couler par capillarité. Il ne reste alors qu'à recouvrir le reste du matériau de laque d'argent ou de graisse d'argent jusqu'au pont de longueur connue.

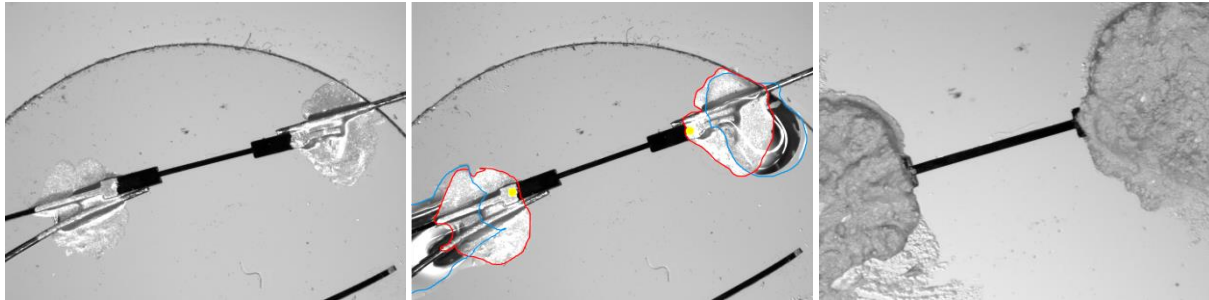


FIGURE 4.16 – Photographies de la réalisation des contacts d'un pont PVA/NTC//NOA comme celui présenté sur le cliché MEB de la figure 4.8.

Pour que des déformations induisent une variation de résistance électrique, cela signifie que les chemins électriques créés par les NTC dans le matériau sont modifiés [7]. Ces chemins sont différents selon la concentration des NTC dans le matériau final comme représenté dans la figure 4.17. Nous avons mesuré cette conductivité (CRPP) sur des maté-

riaux issus d'évaporation PVA/NTC de longueur  $\approx 1$  cm pour différents ratios NTC/PVA. La conductivité prend en compte les dimensions transverses des matériaux ( $h = 25 \mu\text{m}$ ,  $w = 100 \mu\text{m}$ ). Si la concentration en NTC est trop faible, il n'y a pas de chemin électrique et la conductivité est quasi-nulle. Si elle est trop élevée, il y a suffisamment de chemins électriques pour que les déformations influent peu. Il est donc nécessaire d'utiliser des matériaux de concentration intermédiaire avec peu de chemins : c'est le domaine de percolation des NTC [7]. Ce dernier est propice aux plus grandes variations de résistance électrique pour une déformation donnée.

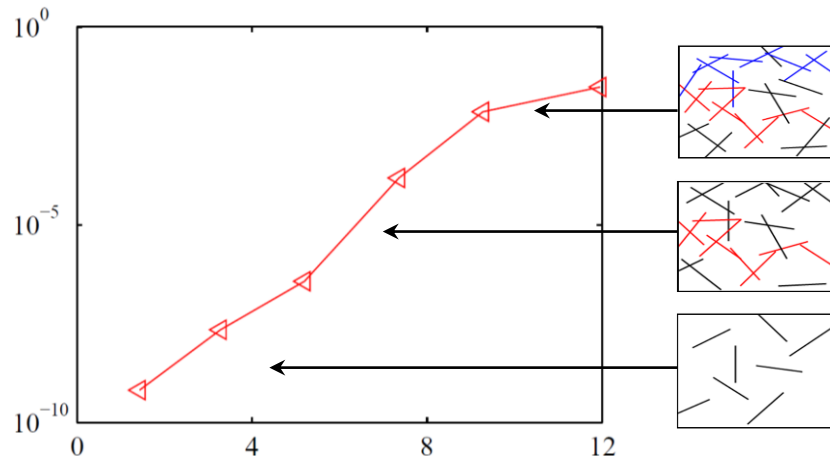


FIGURE 4.17 – Conductivité (en S/cm) en fonction du pourcentage massique de NTC dans le matériau. Les schémas à droite sont issus des travaux de [7] et représentent les NTC dans le matériau. Les chemins colorés en rouge et en bleu sont continus de part et d'autre de l'échantillon.

Le matériau a été étudié en mode dynamique : ce sont les fréquences de résonance du pont qui nous intéressent. Dans un premier temps, il est utile de connaître ces fréquences de résonance qui peuvent être calculées selon la formule suivante :

$$f_r = \frac{\alpha h}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (4.3)$$

avec  $\alpha$  une constante propre au mode de vibration,  $h$  l'épaisseur du pont,  $L$  la longueur du pont,  $E$  le module d'Young du matériau et  $\rho$  la densité du matériau. Notre pont étant constitué de deux matériaux, nous avons calculé la moyenne pondérée des paramètres pour lesquels cela était nécessaire. Nous avons également mesuré ces fréquences à l'aide du dispositif présenté sur la figure 4.18.a. La lamelle de verre supportant le matériau est disposée sur une pastille piézo-électrique permettant de le faire vibrer. On mesure

alors sans contact la fréquence de résonance du matériau à l'aide d'un vibromètre laser. La figure 4.18.b présente 3 positions du matériau lorsqu'il atteint son premier mode de résonance. Les trois premiers modes de résonance sont présentés à droite sur la figure avec leur constantes  $\alpha$  associées. Les valeurs de fréquence de résonance des trois premiers modes calculées et mesurées sont présentées dans le tableau de cette même figure en Hertz (valeur des différents paramètres pour le calcul :  $\alpha$  = voir figure,  $h = 115 \mu\text{m}$ ,  $L = 4000 \text{ mm}$ ,  $E = 1.3 \text{ GPa}$  et  $\rho = 1230 \text{ Kg/m}^3$ ). Ces valeurs sont en bon accord.

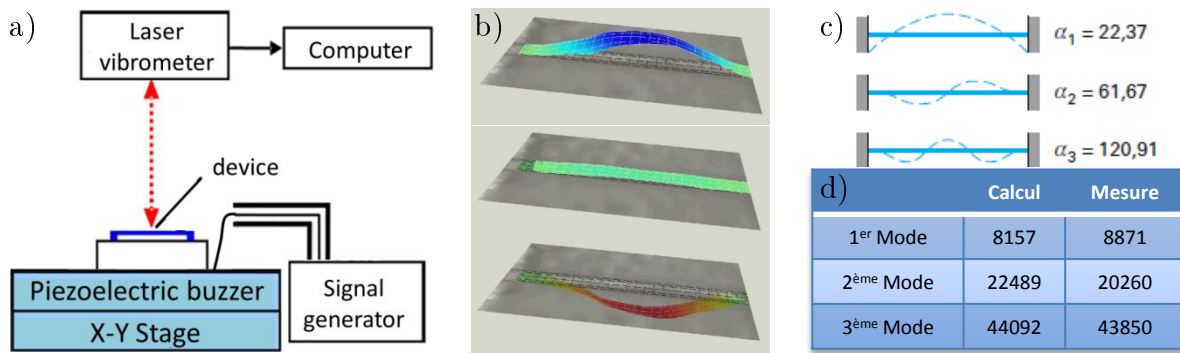


FIGURE 4.18 – a) Schéma du montage comprenant une pastille piézo-électrique sur laquelle est disposé le système à faire vibrer. Le vibromètre laser permet de détecter les fréquences de résonance du système vibrant. b) Reconstitution de la surface du matériau en résonance à 3 positions différentes. c) 3 premiers modes de résonance et leur constante  $\alpha$  associée. d) Tableau contenant les 3 premiers modes de résonances calculés et mesurés du matériau décrit dans le texte. (Données fournies par Damien Thuau)

L'étape suivante consiste à retrouver électriquement ces fréquences de résonances par des mesures de gain/phase à l'aide d'un montage en demi-pont de Wheatstone. Ces analyses ont été réalisées par nos collègues de l'IMS, experts dans le domaine.

#### 4.2.2.2 Résultats

On conserve le dispositif précédent où le système schématisé sur la figure 4.19 est disposé sur la pastille piézo-électrique. Il est constitué de deux bicouches PVA/NTC//NOA de résistances statiques  $R$  identiques : l'un est sous forme de pont et donc libre de vibrer, l'autre est fixé sur toute sa longueur, il ne vibre pas. Il sont montés en demi-pont de Wheatstone comme le montre la figure et le point de mesure permet de suivre les variations de résistance  $\Delta R$  du bicouche vibrant en fonction de la fréquence de résonance appliquée à la pastille piézo-électrique.

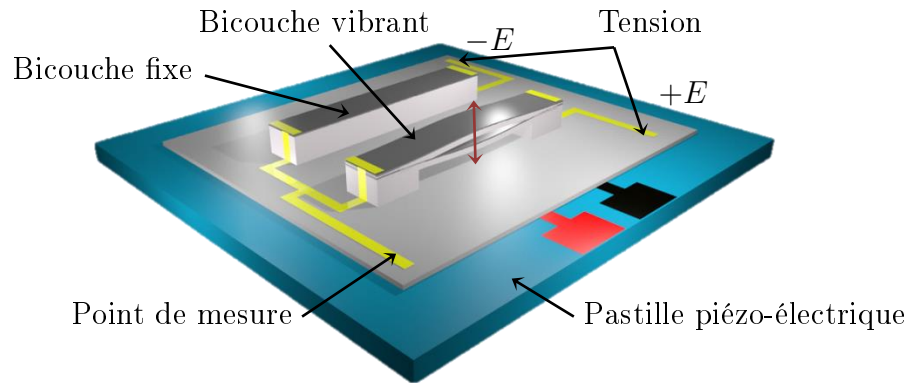


FIGURE 4.19 – Schéma du dispositif comprenant un demi-pont de Wheatstone réalisé à partir des structures bicouches sur une pastille piézo-électrique. (Dessin : Damien Thuau)

La figure 4.20 représente les détections optique et électrique de la fréquence de résonance du pont vibrant par un balayage en fréquences imposées à la pastille piézo-électrique. En optique, on observe l'amplitude de déplacement du pont en nanomètre au centre du pont. Elle est maximale lorsque le pont entre en résonance autour de 8.8 kHz, cela correspond également au déphasage entre le faisceau de mesure et le faisceau de référence du vibromètre laser. En électrique, on obtient le gain et le déphasage entre le signal envoyé à la pastille et le signal mesuré au point de mesure à l'aide d'un analyseur de réseau. Le gain est maximal lorsque le matériau entre en résonance autour de 7.5 kHz et il est associé au déphasage des signaux. Les fréquences de résonance mesurées sont légèrement différentes et cette

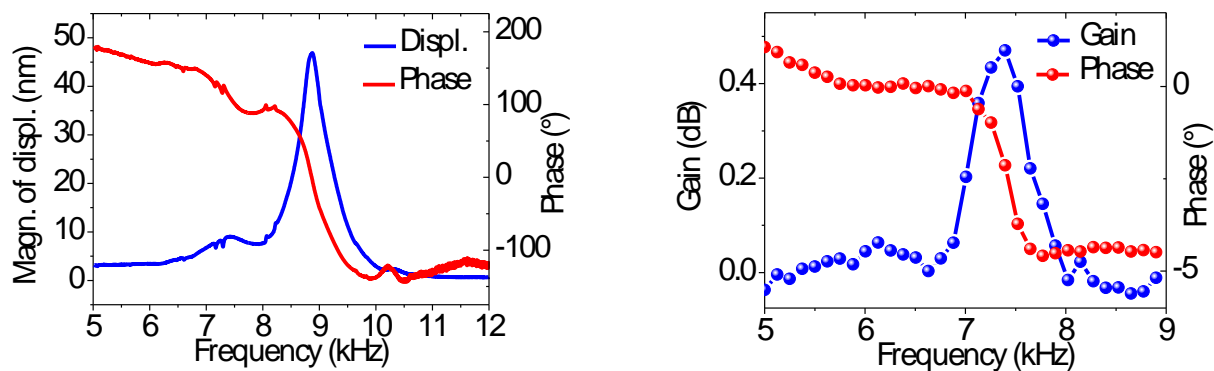


FIGURE 4.20 – À gauche : mesure optique de la fréquence de résonance : amplitude de déplacement (bleu) et phase (rouge) en fonction de la fréquence. À droite : mesure électrique de la fréquence de résonance : gain (bleu) et phase (rouge) en fonction de la fréquence. (Figure : Damien Thuau)

différence s'explique par le fait que la structure s'échauffe par effet joule avec la tension imposée (le bicouche est plus mou, la fréquence est plus basse). Il est donc possible de déterminer électriquement la fréquence de résonance du matériau.

Nous avons réalisé ces mesures électriques pour différentes humidités allant de 10 à 80%. Le déphasage associé à chaque valeur d'humidité est présenté dans la figure 4.21 à gauche et la variation relative de la fréquence de résonance en fonction de l'humidité à droite. Ces mesures montrent que la fréquence de vibration permet de détecter l'humidité environnante. En effet, l'équation 4.3 établie un peu plus haut montre que la fréquence de résonance dépend de la densité et de la géométrie du matériau. Notre bicouche est donc sensible à l'humidité et l'absorption de molécules d'eau conduit à la diminution de la fréquence de résonance.

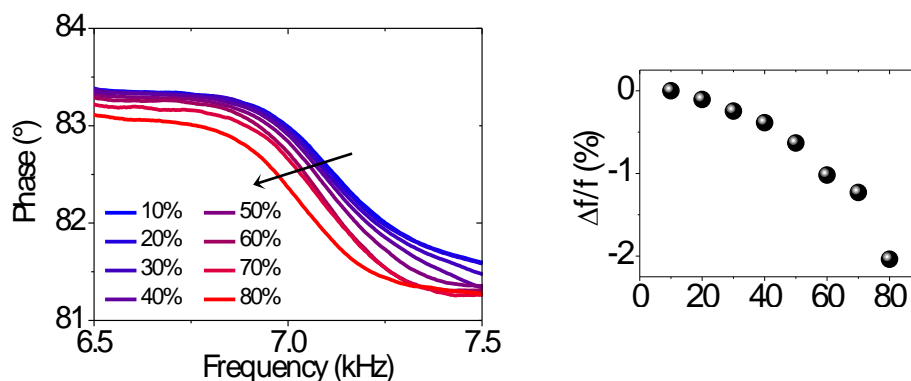


FIGURE 4.21 – À gauche : phase (mesure électrique) en fonction de la fréquence d'un même dispositif pour 8 humidités différentes. À droite : variation relative de la fréquence de résonance en fonction de l'humidité. L'humidité la plus basse a été prise comme référence. (Figure : Damien Thuau)

Nous avons ainsi montré dans ce chapitre que la réalisation rapide de bilame thermique est possible à l'aide d'outils microfluidiques. Le deuxième cas d'étude est plus complexe puisqu'il met en jeu un matériau qui possède à la fois les propriétés de détection électrique et de couche sensible dans la même partie du bicouche. Nous avons ainsi réalisé un capteur d'humidité à titre de preuve de concept : il est possible de réaliser des MEMS organiques de forme contrôlée à partir de solutions diluées.



## Chapitre 5

### Matériaux à gradients de composition



Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la réalisation par pervaporation microfluidique de matériaux dont la composition est contrôlée le long de ces derniers.

Dans la nature, il existe de nombreuses structures dont la complexité ne se limite pas aux géométries mais touche également la composition chimique qui est souvent hétérogène spatialement ou dont la composition varie continûment. Ce sont ces hétérogénéités et ces gradients qui conduisent par exemple à des changements de forme lorsque l'environnement change, c'est le cas bien connu de la pomme de pin sensible aux variations d'humidité et de température [56]. La figure 5.1 issue des travaux de Erb *et al.* [57] montre de tels matériaux naturels dont ils se sont inspirés pour réaliser artificiellement des matériaux composites présentant des comportements similaires. C'est aussi le cas des extrémités des pattes de la *Coccinella septempunctata* qui présentent des poils contenant un fort gradient de protéine élastique [58] (voir figure 5.1). Ce gradient de composition induit une forte variation de module d'Young : 6.8 GPa à la base du poil jusqu'à 1.2 MPa au bout. Cela permet une grande adaptation à la surface sur laquelle est posée la patte de l'insecte : l'extrémité se déforme mais le poil ne s'écrase pas sur lui-même pour autant.

Il n'existe que très peu de techniques permettant de fabriquer de tels gradients de composition dans des matériaux. Ces derniers peuvent être obtenus par réalisation de couches successives dont la valeur d'un paramètre varie légèrement d'une couche à l'autre [59], ou par d'autres techniques similaires mais rarement universelle (e.g. gradient de photoréticulation [60], réticulation de solutions diffusant l'une dans l'autre [61]).

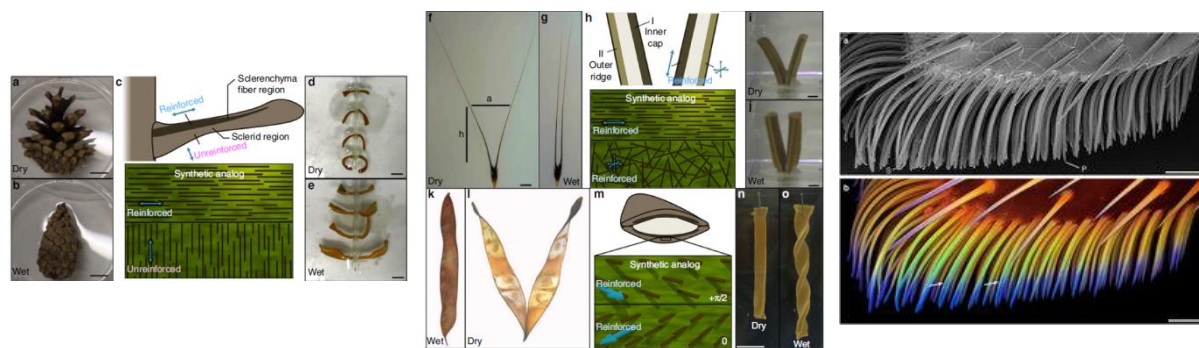


FIGURE 5.1 – Les deux premières images sont issues des travaux de Erb *et al.* [57] mettant en jeu des matériaux composites inspirés de la nature dont la forme change avec une variation d'humidité. L'image à droite représente les poils (cliché MEB) au bout de la patte de la *Coccinella septempunctata*, la couleur étant associée à la variation de module d'Young le long de ces poils [58].

Il n'existe donc pas à ce jour de techniques permettant une mise en forme 3D complexe de matériaux composites variés dont la composition peut continûment varier dans

son volume et ce de manière contrôlée. Pourtant une telle possibilité pourrait ouvrir de nombreuses opportunités notamment pour la réalisation de MEMS organiques. On pourrait par exemple imaginer, un gradient de NTC dans les matériaux composites des chapitres précédents pour traverser à coup sûr le domaine de percolation. On peut aussi penser à des bilames présentant des gradients de module élastique (voire de coefficient d'expansion thermique) menant à des déformations exotiques sous stimuli externes...

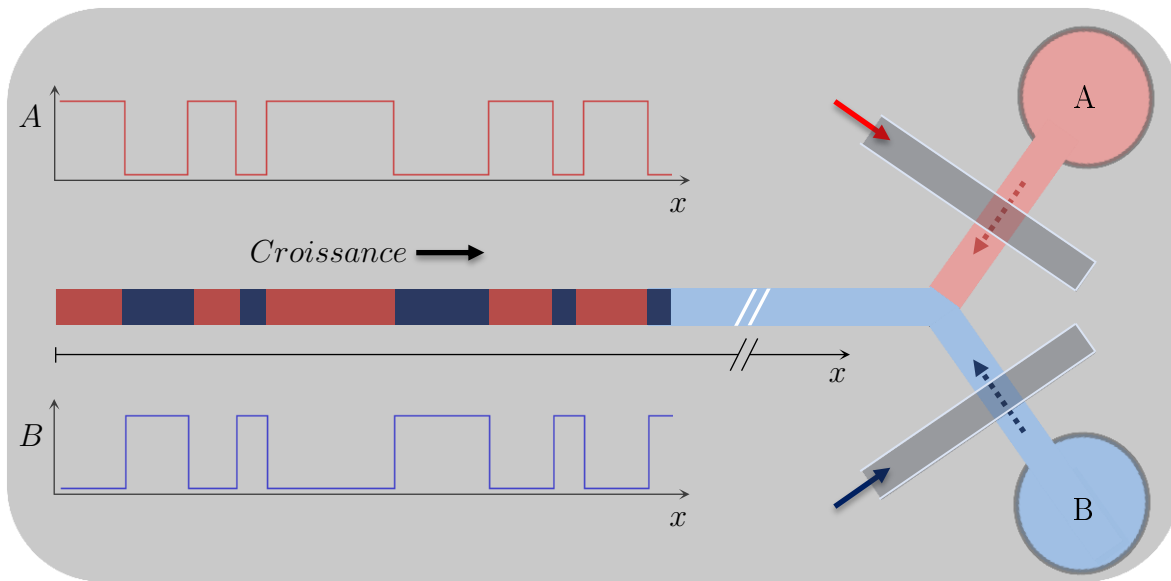


FIGURE 5.2 – Schéma du dispositif couplant microévaporateur et deux vannes : chaque réservoir est rempli d'une solution (A et B associés à rouge et bleu pour tous les éléments du schéma). Les flèches en pointillés représentent le sens d'écoulement des solutions. Les flèches pleines montrent les vannes auxquelles sont associés les signaux présentés dans les graphes. La flèche noire représente la croissance du matériau.

Pour atteindre de tels objectifs, nous avons couplé le microévaporateur avec le système de vannes décrit dans le chapitre 2 comme schématisé sur la figure 5.2. Deux réservoirs contenant des solutions différentes A et B sont reliés au canal d'évaporation. L'ensemble forme un Y où chaque branche liée à un réservoir comprend une vanne. Nous pouvons alors choisir la solution pompée par le canal d'évaporation au cours du temps selon les signaux complémentaires imposés aux vannes. Nous espérons ainsi contrôler la composition du matériau dans sa longueur. Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des optimisations de ce nouveau dispositif permettant la fabrication dans un premier temps de matériaux de type *code-barres* puis dans un second temps de matériaux à *gradients de composition*.

Les travaux présentés ici ont été réalisés avec l'aide de Anne Bouchaudy dont j'ai co-encadré le stage d'une période de 6 mois.

## 5.1 Design et optimisation de dispositifs pour la fabrication de *code-barres*

### 5.1.1 1<sup>ère</sup> génération : vannes externes

Studer *et al.* ont réalisé un module en PDMS contenant une vanne microfluidique qui peut être placé au-dessus d'une entrée d'un dispositif microfluidique quelconque. La solution connectée à ce module externe est alors envoyée dans le dispositif lorsque la vanne est ouverte et à l'arrêt lorsqu'elle est fermée. Ils ont ainsi couplé une jonction-T permettant de réaliser des gouttes dans des canaux microfluidiques [62] avec ce module externe ce qui leur a permis de réaliser un système de goutte à la demande [63]. La figure 5.3 issue de leur travaux montre ce dispositif : les gouttes sont générées aux instants souhaités par l'ouverture de la vanne et leur taille est directement imposée par le temps d'ouverture. Ils ont par ailleurs été en mesure de synchroniser plusieurs vannes permettant d'obtenir

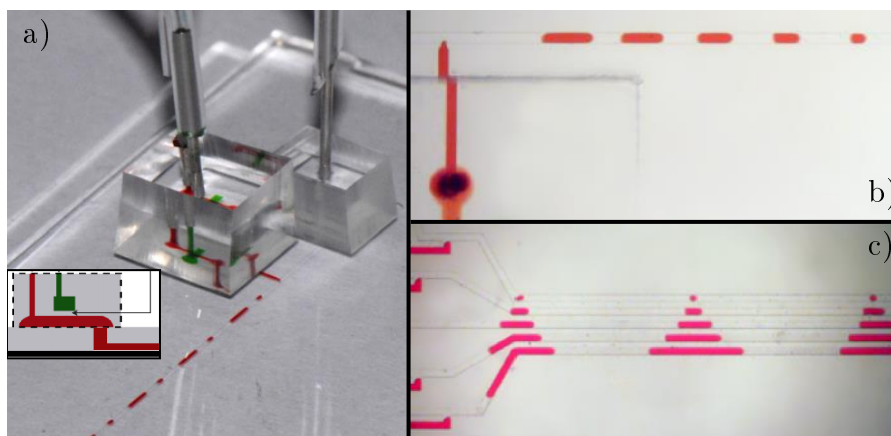


FIGURE 5.3 – a) Dispositif jonction-T/goutte à la demande fait à l'aide d'une vanne externe en PDMS connectée à une puce en NOA [63] . Les gouttes rouges constituées d'eau et de colorant sont produites dans un fluide porteur (huile minérale injectée par le bloc de droite). Dans le bloc de gauche, on distingue la vanne par le colorant vert. Insert : Schéma d'une vue en coupe du dispositif de vanne connecté au circuit par le trou percé dans la partie sous-jacente de PDMS. b) Exemple de contrôle de taille de goutte. c) Exemple de synchronisation de systèmes jonction-T/goutte à la demande.

la dernière image de la figure. Dans un premier temps nous avons souhaité appliquer ce principe au microévaporateur avec l'idée de réaliser des matériaux dont la composition est contrôlée dans sa longueur.

#### 5.1.1.1 Matériaux à deux compositions

Nous avons dans un premier temps utilisé le module de PDMS développé par Studer *et al.*, décrit précédemment et dans le chapitre 2 que nous avons ajouté par collage plasma à un microévaporateur classique comme le montre la figure 5.4.

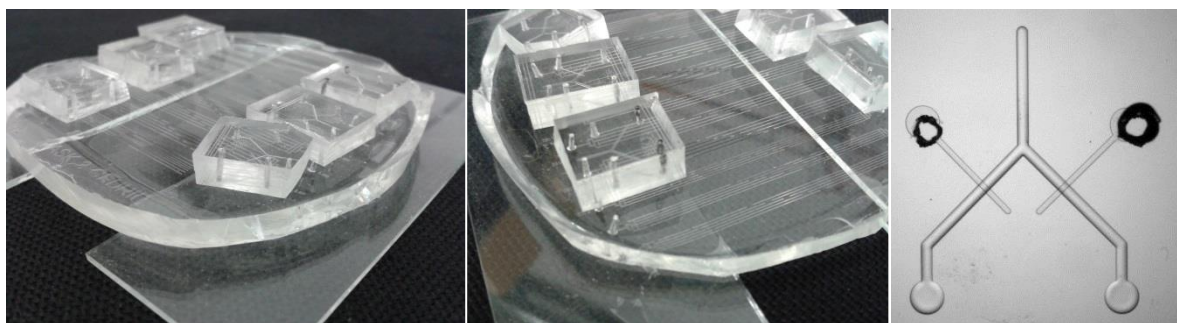


FIGURE 5.4 – Photographies d'un microévaporateur contenant des canaux de longueurs comprises entre 5 et 15 mm surmonté de 6 systèmes de vannes. A droite : Cliché du module externe réalisé. Les deux canaux issus de la résine SU-8 sont percés à leur extrémité ce qui n'est pas le cas des deux extrémités (en bas sur l'image) issues de la résine AZ40XT.

Il est alors possible de connecter deux solutions différentes sur une même série de canaux. Nous avons tenté de réaliser un matériau à partir des deux solutions suivantes : une solution de PVA et d'une solution de PVA/NTC afin de jouer sur le changement d'absorbance du matériau désiré. Pour remplir les canaux initialement vides de la solution de PVA, il est nécessaire de fermer la vanne opposée à celle associée au trou dans lequel on connecte la solution de PVA. On peut alors appliquer une légère surpression afin de chasser l'air piégé dans le système comprenant une partie du Y, le trou connectant ce Y à la série de canaux et la série de canaux elle-même. Il faut faire attention à ne pas appliquer une pression trop élevée capable d'ouvrir la vanne close.

Pendant ce remplissage de plusieurs minutes, il est possible de connecter l'autre tube contenant la solution de PVA/NTC et d'appliquer également une pression afin de chasser l'air contenu dans la partie comprise entre le trou où est connecté le tube et la vanne. Il s'avère que cette étape est très longue ( $> 20$  minutes) : en effet lorsqu'on connecte un tube, ce dernier prend la place de l'air du trou qui n'a d'autre possibilité que d'aller dans

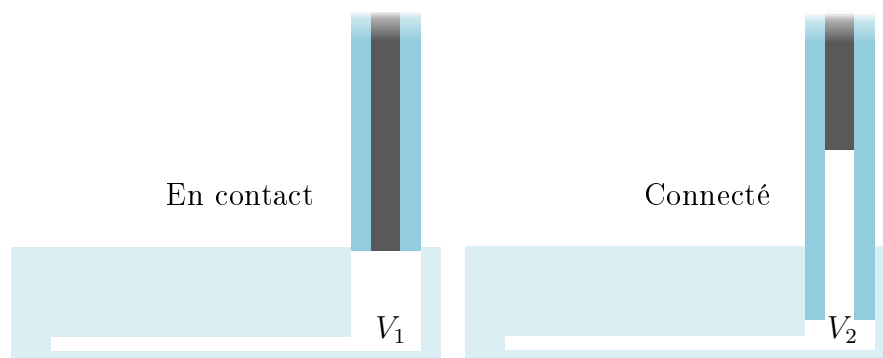


FIGURE 5.5 – Schémas représentant la connexion d'un tube contenant une solution dans le trou percé dans le PDMS prévu à cet effet. Les volumes d'air  $V_1$  et  $V_2$  sont égaux.

ce tube. La figure 5.5 représente ce déplacement d'air lors de la connexion du tube au trou dans le PDMS. Lorsque le tube est en contact avec le trou (à gauche sur le schéma), un volume d'air  $V_1$  est piégé. Le tube est ensuite enfoncé garantissant sa tenue dans le PDMS : les parois du tube remplacent alors une partie du volume d'air  $V_1$ . Le contenu du tube n'étant pas sous pression, le volume d'air  $V_1$  ne se comprime pas (ou peu par la pression hydrostatique) et chasse une partie du liquide tel que  $V_1 = V_2$  sur le schéma. Cela signifie qu'il faut également chasser l'air contenu dans le trou où l'on connecte la solution. C'est pour cette raison qu'il faut plus de 20 minutes dans le cas où la surface d'évaporation se limite à la partie comprise entre le trou où est connecté le tube et la vanne. Dans le cas de la solution de PVA injectée précédemment dans l'autre branche, ce volume d'air n'est pas gênant puisque l'air est principalement chassé au niveau de la membrane des canaux.

Nous avons réduit considérablement ce temps de remplissage, temps pendant lequel le solvant pervapore, en procédant comme suit. Il faut dans un premier temps connecter la solution qui ne remplira pas initialement la série de canaux, tout en maintenant l'autre vanne fermée comme le montre la figure 5.6. Il faut ensuite appliquer une surpression pour chasser l'air en étant prêt à fermer la vanne associée à cette solution. Lorsque le front de solution atteint la vanne, elle doit être fermée immédiatement pour ne pas laisser de la solution arriver au niveau du croisement du Y. S'il reste un peu d'air en amont de la vanne, celui-ci va s'évaporer rapidement en quelques dizaines de secondes. Il ne reste alors plus qu'à ouvrir l'autre vanne et connecter la solution pour remplir la série de canaux. Ainsi le volume d'air contenu dans les deux trous de connection des solutions est chassé à l'aide de la zone d'évaporation majoritaire située au niveau de la membrane.

La figure 5.7 représente une expérience en cours où les canaux ont initialement été remplis d'une solution de PVA. Le changement de réservoir a été effectué dès la fin du

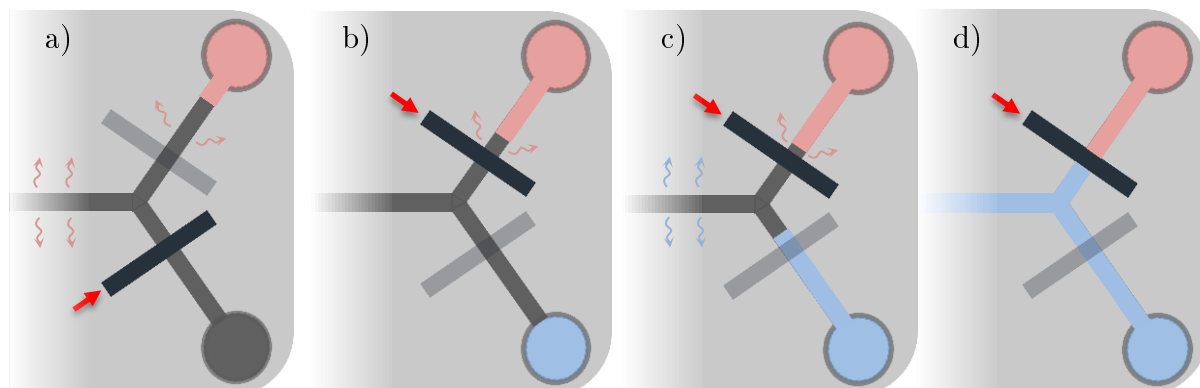


FIGURE 5.6 – Remplissage d'un dispositif à deux vannes en quatre étapes. Les flèches rouges indiquent les vannes fermées et les flèches courbées montrent la pervaporation de l'air. Leur couleur indique la solution qu'elles permettent de faire avancer dans le canal. a) La vanne du bas est fermée, la solution rose en légère surpression envahit le canal. b) La vanne du haut est fermée avant que la solution rouge n'atteigne son niveau. Celle du bas est ouverte et le tube contenant la solution bleue est connectée. c) Remplissage du système de la solution bleue par surpression. d) Le système est rempli, l'air est totalement chassé.

remplissage en inversant l'ouverture des vannes. Nous pouvons directement visualiser sur l'image le changement d'absorption : la composition du matériau varie le long de celui-ci. L'absorbance du canal le plus long est représentée en insert et confirme ce changement de composition. Ce résultat suggère la possibilité de moduler la composition de matériau à souhait à partir des solutions utilisées.

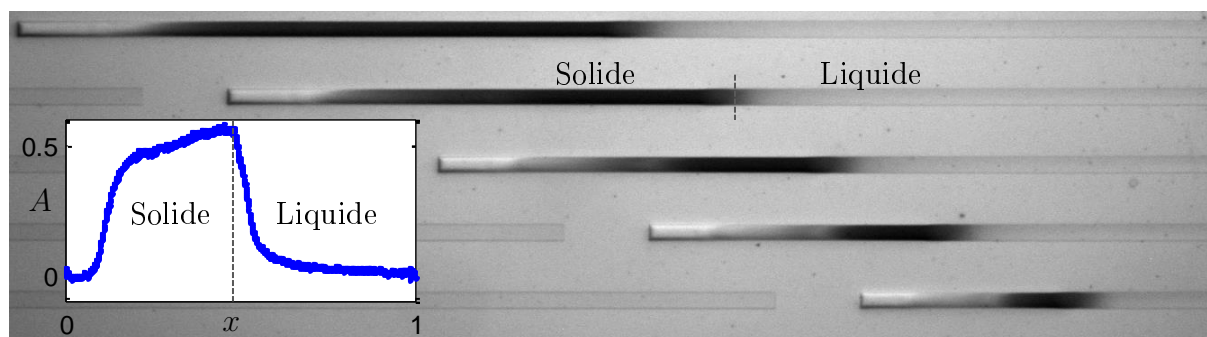


FIGURE 5.7 – Cliché microscopique d'une série de 5 canaux de longueurs différentes comprises entre 5 et 15 mm pour 150  $\mu\text{m}$  de large et 25  $\mu\text{m}$  de haut dans lesquels la composition change le long de ces derniers. Insert : Absorbance du matériau le long du canal le plus long.

### 5.1.1.2 Effet du volume de transit sur la composition du matériau au bout du canal

L'actionnement des vannes permet de choisir depuis quel réservoir les canaux d'évaporation pompent la solution. Cela implique qu'il y a toujours une vanne ouverte et l'autre fermée, l'ouverture des deux simultanément pouvant conduire à des recirculations hydrodynamiques de l'une vers l'autre si la pression hydrostatique des réservoirs n'est pas parfaitement équilibrée. D'après la partie précédente, il est possible de passer d'une composition à une autre. Répéter cette opération plusieurs fois suggère l'obtention d'un matériau de type *code barre* où les deux compositions se succèdent plusieurs fois de suite comme schématisé sur la figure 5.8. Les couleurs rouge et bleu sont respectivement associées aux solutions A et B. Les signaux envoyés sont des créneaux de taille variable, 1 correspondant à l'ouverture de la vanne et 0 sa fermeture. Comme le montre la figure, ces signaux sont complémentaires.

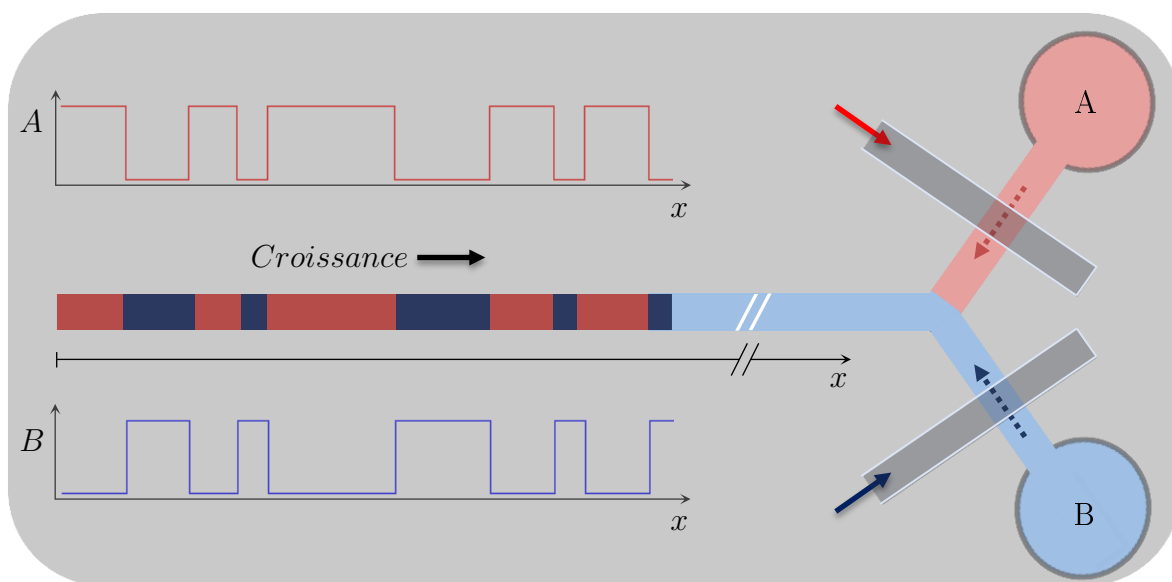


FIGURE 5.8 – Schéma du dispositif couplant microévaporateur et deux vannes : chaque réservoir est rempli d'une solution (A et B associés à rouge et bleu pour tous les éléments du schéma). Les flèches en pointillés représentent le sens d'écoulement des solutions. Les flèches pleines montre les vannes auxquelles sont associés les signaux contenus dans les graphes. La flèche noire représente la croissance du matériau.

Nous avons réalisé l'expérience suivante : le dispositif est initialement rempli de la solution de PVA à 1% en concentration, le deuxième réservoir étant rempli de la solution

PVA/NTC à 1% également. À partir de la fin du remplissage, nous avons inversé l'ouverture des vannes toutes les deux heures. Les conditions de l'expérience sont telles que le matériau atteint 80% de sa longueur totale en 16 heures environ. Nous espérons donc observer 4 créniaux dont la longueur est de plus en plus courte à cause du ralentissement de la croissance au cours du temps vu dans le chapitre 3 pour ces matériaux.

Nous n'avons pas été en mesure de réaliser de tels créniaux à l'aide du dispositif décrit précédemment. La figure 5.9 montre en effet le matériau obtenu. Il y a bien un changement d'absorption mais ce dernier est définitif ce qui signifie une composition constante sur le reste du matériau.

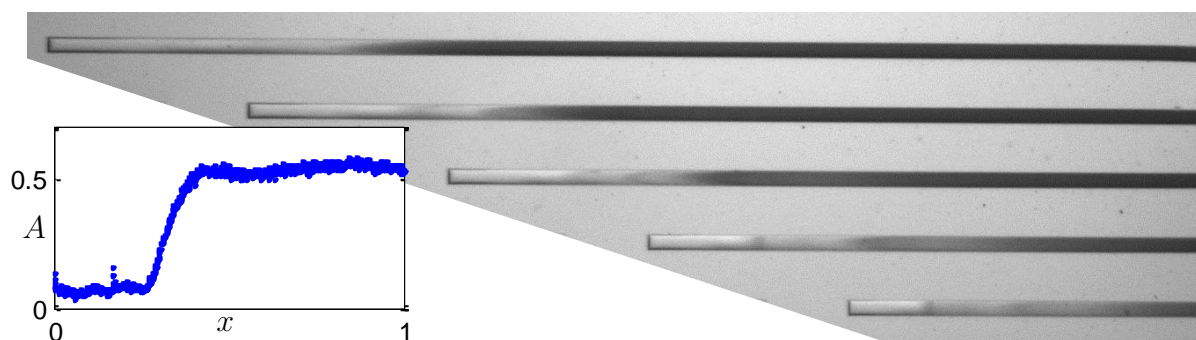


FIGURE 5.9 – Cliché microscopique d'une série de 5 canaux de longueurs différentes comprises entre 5 et 15 mm pour 150  $\mu\text{m}$  de large et 25  $\mu\text{m}$  de haut dans lesquels la composition ne varie pas comme attendu. Insert : Absorbance du matériau le long du canal le plus long.

Nous pouvons dans un premier temps remarquer qu'environ 20% du bout du matériau sec n'est constitué que de PVA. Or la vanne contenant la solution PVA/NTC a été ouverte dès la fin du remplissage. Cela signifie que le volume situé entre la sortie des vannes et l'entrée des canaux d'évaporation nommé *volume de transit* a permis à lui seul la fabrication d'environ 20% de la longueur totale du matériau. Les concentrations des solutions étant de 1% cela signifie qu'un équivalent de volume des canaux évaporant contient la quantité de matière nécessaire à la construction de 1% du matériau final. Ainsi, l'expérience permet d'estimer ce volume intermédiaire à 20 fois le volume de ces canaux d'évaporation. Le volume de ces derniers vaut  $\sim 10^{-10} \text{ m}^3$  et celui du trou reliant les canaux d'évaporation au système de vannes externes vaut  $\sim 10^{-9} \text{ m}^3$  (rayon moyen  $\sim 350 \mu\text{m}$  et hauteur  $\sim 5 \text{ mm}$ ) ce qui confirme l'estimation faite précédemment. Ce volume par lequel les solutés transitent conditionne donc le bout du matériau qui va alors n'être constitué que de la solution de remplissage. Nous pouvons remarquer qu'un volume 5 fois plus grand aurait conduit à un matériau uniquement constitué de PVA.



### 5.1.1.3 Effet du volume de transit sur la composition du matériau au delà du bout du canal

Intéressons nous maintenant à un volume de soluté en sortie du système de vannes externes. Ce volume représenté en noir sur la figure 5.10 doit parcourir le volume de transit défini ci-dessus avant d'entrer dans les canaux d'évaporation. Le temps de parcours associé à ce volume appelé *temps de transit* de ce soluté peut être facilement estimé. Nous avons vu que le volume de transit vaut environ 20 fois celui des canaux d'évaporation. Or d'après le chapitre 1, nous avons défini  $T_e$  comme le temps nécessaire à l'évaporation d'un équivalent de volume des canaux d'évaporation. Pour cette expérience,  $T_e \sim 1000$  s, ainsi le temps de transit vaut typiquement  $20 \times T_e$  soit environ 5 h puis augmente au cours du temps proportionnellement au ralentissement du flux induit par pervaporation. Cette durée est relativement élevée et suggère de s'intéresser à la diffusion des solutés pendant ce temps. En effet, le déplacement moyen vaut  $\sim \sqrt{DT}$  avec  $D$  le coefficient de diffusion des solutés de l'ordre de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s et  $T$  la durée considérée. Cela représente un déplacement moyen d'environ 1 mm ce qui est du même ordre de grandeur que la hauteur du trou. Ainsi, le comportement réel des solutés est schématisé à droite sur la figure 5.10. Ce calcul explique alors pourquoi nous n'avons pas obtenu de créneaux mais uniquement un mélange homogène des deux solutions.

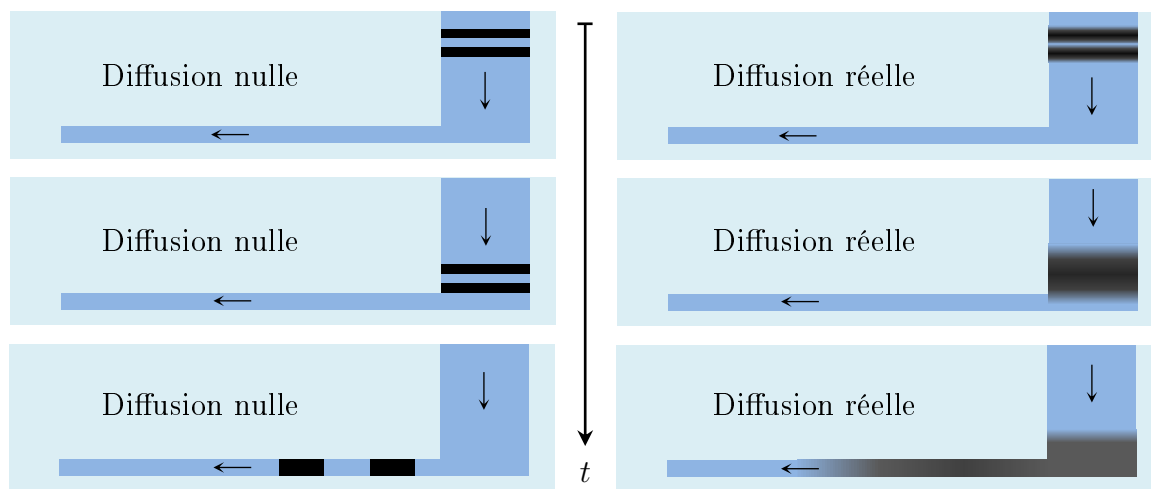


FIGURE 5.10 – Propagation d'une *tranche* de soluté à diffusion nulle (gauche) et diffusion réelle (droite) dans le solvant environnant au cours du temps.

Nous avons mis en avant qu'il est nécessaire de s'intéresser aux temps caractéristiques liés à la géométrie du dispositif et nous verrons par la suite toutes les modifications apportées en conséquence au système afin de le contrôler.

### 5.1.2 2<sup>ème</sup> génération : vannes intégrées

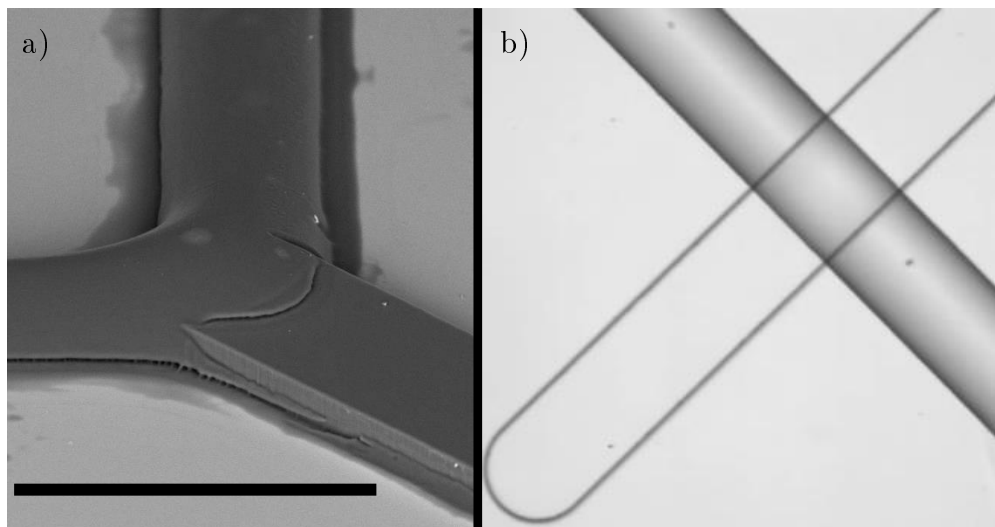


FIGURE 5.11 – a) Cliché MEB représentant une jonction entre résine SU-8 de section rectangulaire (en bas à droite) et résine AZ40XT de section arrondie (haut et gauche). Échelle : 200  $\mu\text{m}$ . b) Cliché microscopique contenant deux canaux situés perpendiculairement l'un au dessus de l'autre : le canal partant d'en bas à gauche possède une section rectangulaire, l'autre possède une section arrondie visible par la nuance de gris qu'il génère.

Le temps de transit généré par le trou reliant le Y et la série de canaux mène à un mélange rédhitoire pour l'application envisagée. Nous avons donc décidé de supprimer cet intermédiaire en intégrant directement les vannes sur le même niveau que les canaux d'évaporation. Nous aurions pu réaliser ce canal entièrement en résine AZ40XT dont la forme arrondie aurait garanti un bon fonctionnement des vannes. Cependant, il ne faut pas oublier l'objectif d'intégration de ces matériaux dans les MEMS. Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la croissance de matériaux et la formation de bicouches dont les sections sont rectangulaires. Afin de garantir une continuité dans ce travail de thèse nous avons donc choisi de conserver cet aspect de géométrie pour les matériaux formés. Nous avons alors réalisé une photolithographie complexe décrite dans le chapitre 2 comprenant sur un même niveau deux résines : une à section rectangulaire (SU-8) pour la croissance de matériaux et l'autre à section arrondie (AZ40XT) pour une bonne fermeture des vannes. L'intersection entre les deux résines est visible sur la figure 5.11.a. De plus, lors de l'acquisition d'images sous microscope du dispositif en PDMS, un canal arrondi implique des effets d'ombres contrairement à une section rectangulaire comme on peut le voir à droite sur la figure où les deux canaux sont vides. Les intensités mesurées ne

pourraient plus être moyennées sur la largeur du canal.

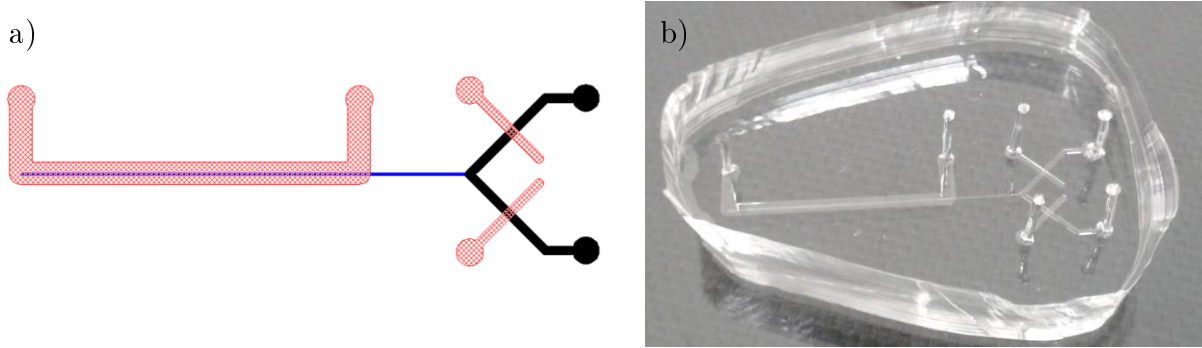


FIGURE 5.12 – a) Schéma du dispositif envisagé : un canal en forme de Y est composé d'une partie en noire où le canal de  $400\ \mu\text{m}$  de large est arrondi et une partie en bleu où le canal de  $100\ \mu\text{m}$  de large possède une section rectangulaire. Au-dessus de ce canal se situent les trois canaux rouges : les deux à droite correspondent aux vannes de  $400\ \mu\text{m}$  de large et le canal de  $1\ \text{mm}$  de large à gauche correspond à une circulation d'air à humidité contrôlée. b) Photographie du dispositif réalisé sur lame de verre fidèle au schéma de gauche.

La figure 5.12.a schématise la puce envisagée : un canal en forme de Y à section rectangulaire (zone bleue) et arrondie (zone noire). Sur un deuxième niveau se situent trois canaux (en rouge) dont deux correspondent aux vannes, le troisième étant un canal dans lequel on fait circuler de l'air sec. En effet, nous avons décidé d'utiliser les dispositifs sur verre présentés sur la figure 5.12.b où l'évaporation s'effectue au niveau du canal dans lequel on peut faire circuler de l'air à humidité contrôlée. Ce dispositif est donc constitué d'un bloc contenant les trois canaux rouges collé sur une membrane contenant le canal bleu et noir lui-même collé sur une lame de verre sur laquelle on a préalablement déposé une fine couche de PDMS.

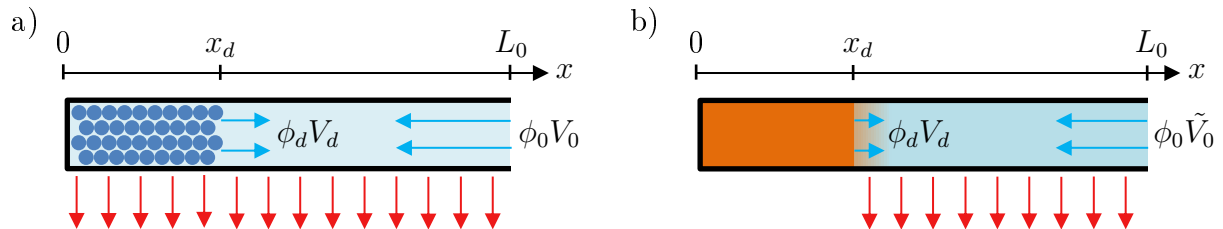


FIGURE 5.13 – Influence de l'état dense sur la pervaporation : a) l'état dense ne perturbe pas l'évaporation, b) l'état dense perturbe l'évaporation.

### 5.1.3 Codes-barres

Nous avons maintenant un dispositif microfluidique ne contenant qu'un seul canal et avec un volume de transit réduit à  $1/4$  du volume de ce canal d'étude. Cela correspond à un temps de transit de quelques minutes bien loin des 3 h du premier dispositif réalisé. Nous avons envisagé la réalisation de matériaux issus des solutions de PVA de concentration 1% mais également de solutions de latex de  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre à 1% en concentration où une des deux solutions contient des traceurs : des latex fluorescents de même diamètre. Par analogie avec les solutions polymériques précédentes PVA et PVA/NTC, nous appelons ces nouvelles solutions LATEX et LATEX/FLUO.

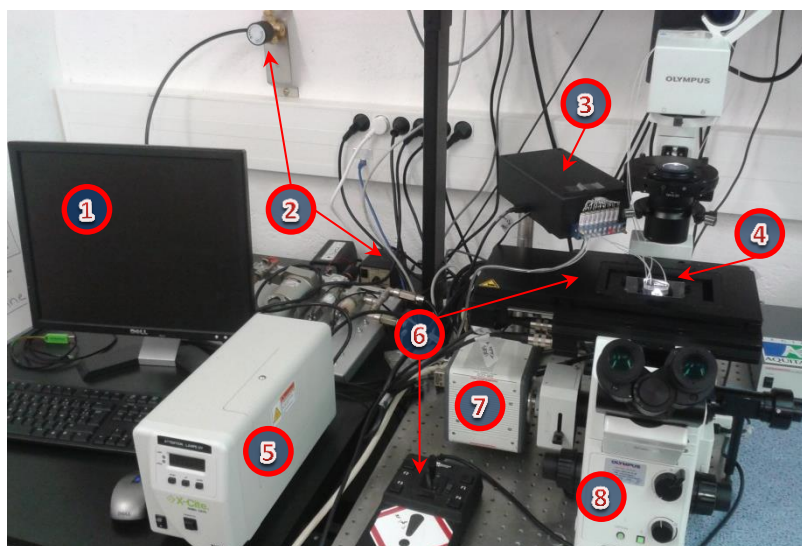


FIGURE 5.14 – Appareils utilisés pour une expérience d'évaporation. 1.Ordinateur. 2.Ar-rivée d'air et contrôleur de pression. 3.Vannes pneumatiques. 4.Dispositif microfluidique. 5.Lampe fluorescente 6.Platine mobile selon le plan horizontal et son contrôleur. 7.Caméra. 8.Microscope.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la nature de l'état dense ne perturbe pas toujours la vitesse de croissance des matériaux comme le montre le schéma de la figure 5.13. Si le solvant peut toujours couler au travers de l'état dense alors la surface d'évaporation, et donc le flux d'évaporation, restent constants au cours du temps : la vitesse de croissance du matériau  $V_d$  et la vitesse à l'entrée du canal  $V_0$  sont constantes (cas a). C'est le cas des colloïdes qui forment des états denses de compacité inférieure à 100%. À l'inverse, si le solvant ne peut pas s'écouler dans l'état dense alors la surface d'évaporation diminue au cours du temps : la croissance du matériau ralentit et la vitesse à l'entrée du canal  $V_0$

diminue au cours du temps (cas b). Nous avons vu dans le chapitre 3 que ce phénomène se produit pour les matériaux issus des solutions de PVA.

Cette distinction est essentielle à l'établissement du signal envoyé aux vannes. Une vitesse d'écoulement à l'entrée du canal  $V_0$  constante suggère qu'un temps d'ouverture de vanne  $\Delta t$  correspond toujours au pompage d'un même volume de liquide et donc une même longueur de matériau fabriqué tout au long de l'expérience. En revanche, si  $V_0$  diminue au cours de l'évaporation ce même temps d'ouverture  $\Delta t$  correspond à des volumes pompés de plus en plus petits. La longueur de matériau associée à un même temps d'ouverture diminue au cours de l'expérience. Dans le premier cas, le code-barres spatial du matériau ressemblera directement au signal envoyé et dans le second cas, il ressemblera au signal modulé par le ralentissement de la croissance.

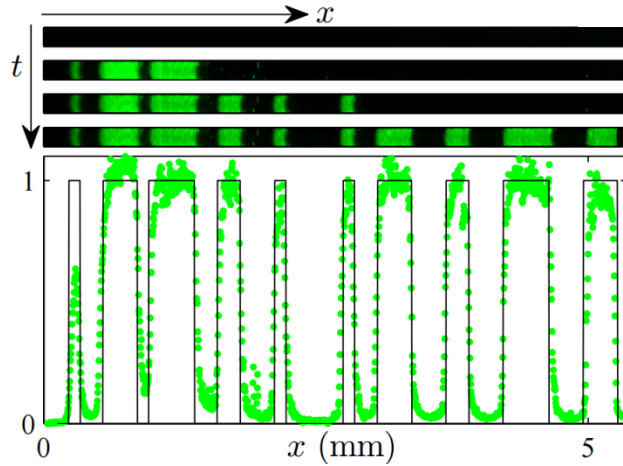


FIGURE 5.15 – Images de fluorescence à 4 instants d'une expérience mettant en jeu les solutions LATEX et LATEX/FLUO. Le signal d'ouverture envoyé à la vanne contenant la solution fluorecente est représenté en noir sur le graphe. Il correspond également au signal de fermeture envoyé à la deuxième vanne. Le profil d'intensité de fluorescence le long du canal est présenté en vert.

Une photographie des appareils est présentée sur la figure 5.14. Le dispositif microfluidique est disposé sur la platine du microscope pilotable manuellement ou par ordinateur (Marzhauser et Matlab). Il est connecté au système de vannes pneumatiques pilotées par ordinateur (Vanne Lee, carte Vellman, contrôle Matlab) et alimentées en pression par le contrôleur de pression. La caméra permet de prendre des images des échantillons excités par fluorescence. Elle est également pilotée par ordinateur (EMCCD Hamamatsu et Matlab). Les clichés présentés à partir de maintenant seront pour la plupart issus d'une reconstitution d'images : l'objectif utilisé permet l'observation d'environ 1/20 de la lon-

gueur à observer. La première image est prise au bout du canal puis la platine se déplace d' $1/20$  de la longueur à observer. Une nouvelle image est prise et ainsi de suite jusqu'au bout de la zone à observer. L'image finale est alors constituée d'environ 20 images ce qui augmente considérablement la résolution. Pour une expérience, les vannes, la platine et la caméra sont ainsi synchronisées.

Nous avons choisi de commencer par le matériau colloïdal qui apparaît être plus simple à fabriquer. Nous avons alors de nouveau tenté la réalisation d'un matériau contenant une alternance contrôlée de composition en imposant un signal en créneaux. Ce dernier est visible en noir sur la figure 5.15. Le canal est représenté à 4 instants différents par une image de fluorescence. Le profil d'intensité de fluorescence du canal en vert sur le graphique présente l'excellent accord entre la consigne imposée aux vannes et le matériau final obtenu : le nouveau design permet donc de réaliser des matériaux colloïdaux de type code-barres.

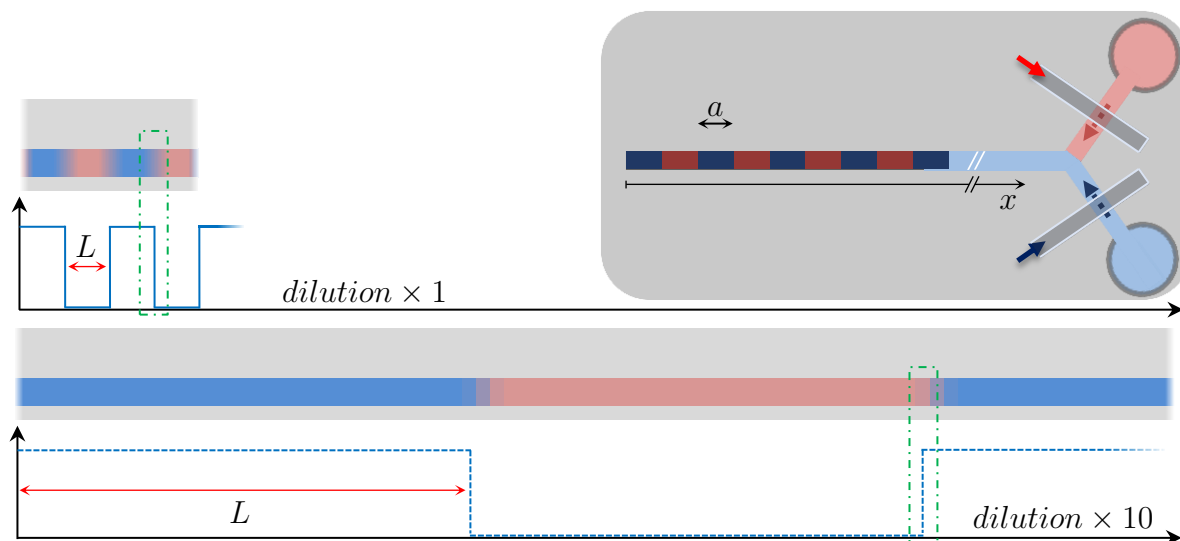


FIGURE 5.16 – À droite : Schéma du dispositif contenant le matériau sec souhaité (couleurs foncées). Toutes les barres du code-barres sont de même longueur. Les signaux envoyés à la vanne bleue pour réaliser ce matériau sont présentés en dessous pour deux concentrations différentes avec une échelle de temps identique. Les schémas au-dessus des graphes représentent les volumes de solution (couleurs claires) mis en jeu dans le canal (schémas aux mêmes échelles). Les zones vertes représentent les volumes de mélange.

Nous avons réalisé un code-barres sur quelques millimètres fidèle au signal envoyé. Il est alors intéressant d'étudier la résolution du système aux frontières de composition. Pour cela, envisageons la réalisation d'un matériau sec présentant un code-barres régulier comme le montre la figure 5.16. Nous pouvons réaliser ce matériau à l'aide de solutions plus ou

moins diluées : à titre d'exemple dans la figure, nous prenons un rapport 10 de dilution entre les deux jeux de solutions. Les signaux envoyés aux vannes internes pour chacune des expériences sont présentés sur le graphe. La longueur de solution envoyée vaut  $L = a\phi_d/\phi_0$  avec  $a$  la longueur d'une barre dans le matériau sec,  $\phi_d$  la concentration dans l'état dense et  $\phi_0$  celle de la solution initiale. Il y a alors naturellement un rapport 10 sur la durée de ces signaux et donc sur les volumes envoyés afin de garantir une même quantité de matière apportée par ces volumes dans l'état dense. C'est la diffusion des solutés aux frontières de ces volumes qui impacte alors la résolution dans l'état dense. Or les solutés diffusent sur un même volume (zones vertes sur le graphe) pendant leur transit jusqu'à l'état dense pour ces deux expériences : les quantités de matière mélangées sont donc différentes. Les frontières des codes-barres dans le matériau sec sont alors mieux définies dans le cas des solutions diluées. Cela implique toutefois des temps d'expérience d'autant plus long que les solutions sont diluées.

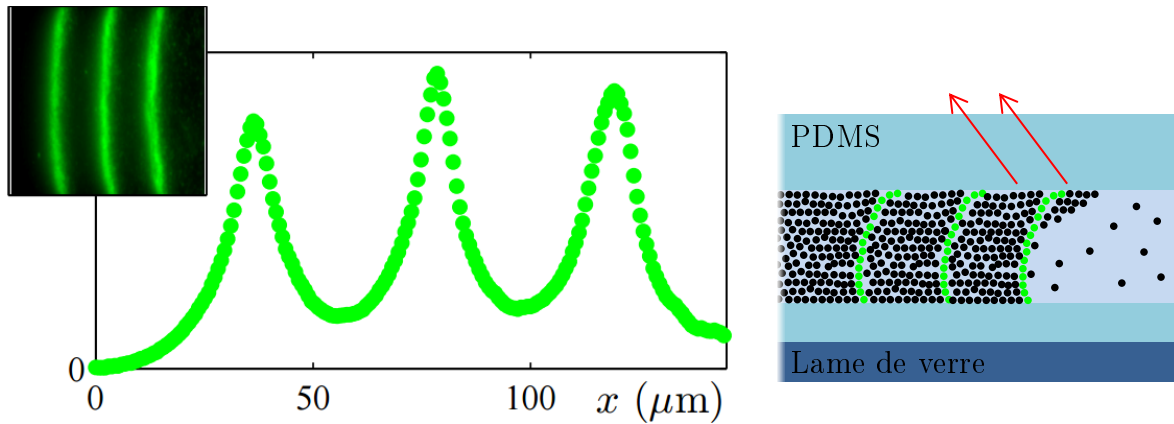


FIGURE 5.17 – De gauche à droite : Image de fluorescence d'un matériau colloïdal sec contenant 3 créniaux de quelques microns de large. Graphe présentant le profil d'intensité de fluorescence associé à ce matériau. Schéma représentant l'accumulation des colloïdes dans l'état dense. Les flèches rouges représentent la pervaporation de l'eau au travers de la membrane de PDMS.

Pour éviter des temps d'expérience trop longs, nous avons apporté une modification au dispositif : l'ajout d'un troisième réservoir lié à une troisième vanne. Nous avons rempli ce troisième réservoir uniquement d'eau et nous avons modifié le signal envoyé aux vannes tel que de l'eau est envoyée entre chaque changement de solution. Dans l'expérience dont le résultat est présenté sur la figure 5.17, nous avons envoyé la solution de LATEX puis de l'eau pendant 1 h (temps supérieur au temps nécessaire pour que tous les colloïdes soient dans l'état dense) suivi de la solution de LATEX/FLUO de manière à obtenir environ

une monocouche ( $a = 1 \mu\text{m}$ ) de colloïdes dans l'état dense puis de l'eau pendant 1 h. L'ensemble de ces étapes a été répété trois fois. Nous avons effectivement obtenu trois tranches de colloïdes fluorescents dont le profil d'intensité de fluorescence est tracé sur le graphe. Ces tranches sont relativement bien définies puisque la majorité des colloïdes est contenue sur une largeur d'une dizaine de microns. Toutefois l'intensité de fluorescence est non-nulle entre ces tranches et nous supposons qu'un effet 3D schématisé à droite sur la figure 5.17 en est l'origine. La pervaporation s'effectue par la membrane au-dessus alors qu'en dessous il y a une lame de verre. Nous supposons que cette asymétrie d'évaporation peut être à l'origine de la forme arrondie donnée à l'agencement des colloïdes verts sur ce schéma. Il est donc très difficile de définir proprement une résolution que nous estimons être ici de quelques microns.

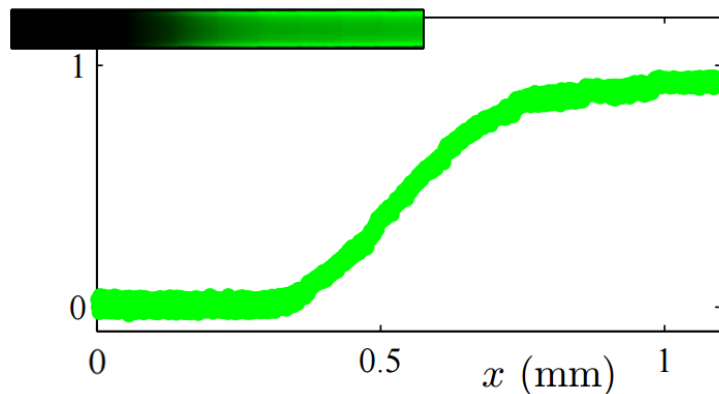


FIGURE 5.18 – Profil d'intensité de fluorescence d'un matériau polymérique sec issu d'un signal créneau passant de PVA seul à PVA/FLUO.

Nous avons mentionné sur la figure 5.13 un second cas où l'état dense perturbe l'évaporation. Lorsque l'eau ne coule pas dans l'état dense, cela signifie que la surface d'évaporation diminue et ainsi la croissance ralentit au cours du temps : c'est le cas des solutions de PVA. Nous avons cherché à savoir si ce phénomène influe sur la résolution. Nous avons donc réalisé une expérience similaire à la précédente où les réservoirs sont remplis de solution de PVA, d'eau et d'une solution PVA/FLUO (similaire en concentration à la solution LATEX/FLUO). La figure 5.18 représente un créneau où la vanne d'eau est restée 2 h ouverte entre la fermeture de la vanne associée au PVA et l'ouverture de la vanne associée à la fluorescence. Le résultat est très différent du précédent puisqu'environ  $300 \mu\text{m}$  sont nécessaires pour passer d'une composition à une autre.

La figure 5.19 explique cette différence. En effet, dans le premier cas correspondant à celui des colloïdes, les colloïdes arrivent dans l'état dense avec une vitesse non-nulle. La



concentration de ces derniers change ainsi brutalement d'une concentration proche de  $\phi_0$  à  $\phi_d$ . En ordre de grandeur, la résolution vaut  $D/v$  avec  $D \sim 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s le coefficient de diffusion des colloïdes et  $v \sim 10$  μm/s leur vitesse à leur arrivée dans l'état dense. Nous retrouvons bien une résolution de quelques microns. Dans le second cas correspondant à celui du PVA, l'écoulement est nul entre le bout du canal et la position du front de croissance  $x_d$ . Cela signifie que les polymères entrent dans l'état dense à vitesse quasi-nulle. Ils ont donc la possibilité de diffuser devant cet état dense : nous retrouvons ici la compétition convection-diffusion étudiée dans le chapitre 1. Cela signifie que la concentration ne change pas brutalement de  $\phi_0$  à  $\phi_d$  (même lorsqu'on envoie que de l'eau) mais continûment sur une longueur caractéristique de l'ordre de  $\sqrt{DT_e}$  avec  $T_e \sim 1000$  s le temps caractéristique d'évaporation du canal. Nous retrouvons ici une résolution de l'ordre de quelques centaines de microns.

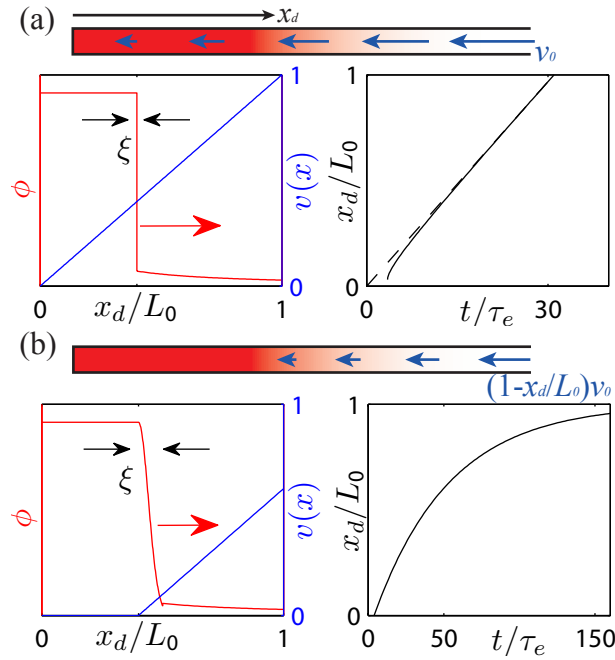


FIGURE 5.19 – Profils de concentration le long du canal et profil de position du front au cours du temps pour a) des colloïdes et b) des polymères. Le canal en rouge associé représente le matériau en construction avec son profil de vitesse d'écoulement en bleu.

## 5.2 Vers des matériaux à gradient de composition

Nous souhaitons maintenant réaliser des matériaux dont la composition varie continûment le long de ces derniers à l'aide du dispositif précédent. Nous envisageons dans un premier temps d'utiliser les solutions précédentes de LATEX et LATEX/FLUO afin de faire varier l'intensité de fluorescence dans la longueur du matériau. Cela implique lors de l'évaporation de contrôler la composition entrant dans le canal à tout instant. Pour réaliser cela, il est envisageable d'ouvrir simultanément mais pas totalement les deux vannes. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 que la vanne est totalement fermée à partir d'une certaine pression appliquée et que les pressions intermédiaires conduisent à une ouverture partielle de la vanne. Nous avons également observé qu'une légère différence de pression hydrostatique entre les deux réservoirs conduit à des recirculations de l'un vers l'autre. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode où les vannes sont ouvertes tour à tour.

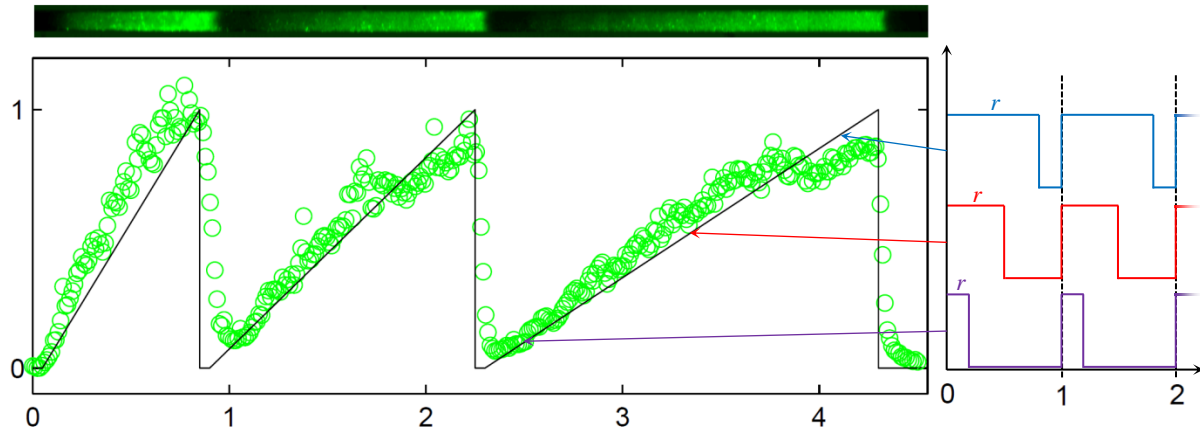


FIGURE 5.20 – Image de fluorescence d'un matériau colloïdal présentant 3 gradients de composition correspondant au passage continu d'un état dense de LATEX à un état dense de LATEX/FLUO. Le graphe contient la consigne en noir ainsi que le profil d'intensité de fluorescence le long du matériau en vert.

Dans la partie précédente concernant les vannes externes, nous avons évoqué la diffusion comme étant néfaste au système d'étude lorsqu'il y a un temps de transit long. Dans le nouveau système, ce temps de transit a été extrêmement réduit et ainsi le temps pour qu'un soluté sortant du système de vanne se retrouve dans l'état dense vaut ce temps de transit auquel on ajoute le temps de parcours dans le canal. Cela correspond à un temps de l'ordre de  $T_e$  et donc le déplacement moyen par diffusion de ce soluté vaut  $\sim 100 \mu\text{m}$  soit la largeur du canal en ordre de grandeur pour  $D \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ainsi, ouvrir alternativement

les deux vannes de telle sorte que les longueurs de solution envoyées soient du même ordre de grandeur que ce déplacement moyen permet d'homogénéiser les solutions localement. C'est ainsi que nous avons décidé de réduire considérablement le temps d'ouverture des vannes à moins d'une minute contre une heure lors de l'expérience aboutissant aux créneaux.

Nous avons décidé de définir un temps de cycle d'ouverture de vannes comme le temps nécessaire à l'ouverture d'une vanne puis l'autre. Ce temps est fixé tout au long de l'expérience à une minute au cours de laquelle le temps d'ouverture de chaque vanne varie d'un cycle à l'autre. On peut alors définir le ratio d'ouverture des vannes  $r$  comme le temps d'ouverture d'une vanne choisie par rapport au temps de cycle. Par conséquent le temps d'ouverture de la seconde vanne vaut  $1 - r$ . Ce ratio  $r$  correspond ainsi également au rapport des quantités de solutés envoyées depuis chaque réservoir pour chaque cycle. Grâce à la diffusion des solutés, chaque cycle est homogénéisé et contient une composition définie par l'ouverture des vannes pilotées via le logiciel Matlab. Nous sommes donc en mesure de contrôler le mélange envoyé dans le canal.

La figure 5.20 est issue d'une expérience où le ratio  $r$  est associé à la vanne contenant la solution LATEX/FLUO. Ce ratio  $r$  varie linéairement de 0 à 1 trois fois de suite : la seconde rampe est deux fois moins rapide que la première et la troisième rampe est trois fois moins rapide que la première. Le profil d'intensité de fluorescence du matériau est en très bon accord avec la consigne. Il est de ce fait possible de réaliser un gradient de composition dans un état dense de colloïdes.

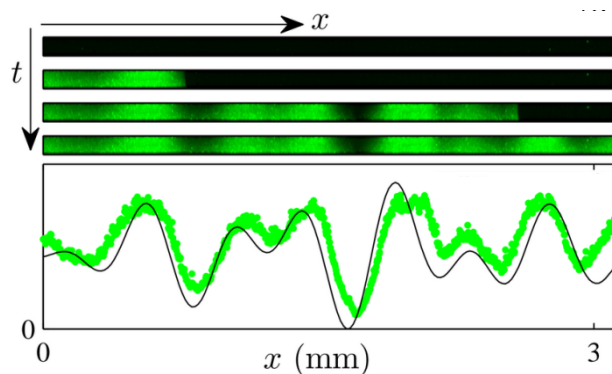


FIGURE 5.21 – Images de fluorescence d'un matériau colloïdal à 4 instants différents construit à partir du signal en noir représenté sur le graphe. Le profil d'intensité de fluorescence le long du canal est tracé en vert sur ce même graphe.

Nous avons alors tenté un gradient plus complexe en générant un signal aléatoire variant de façon continue entre 0 et 1 présenté dans la figure 5.21. L'image de fluorescence du matériau obtenu ainsi que son profil d'intensité de fluorescence sont présentés dans cette

même figure. Nous pouvons voir à nouveau un bon accord entre la consigne imposée aux vannes et le profil d'intensité de fluorescence. Nous pouvons cependant remarquer que la composition n'est pas complètement homogène sur la largeur du canal, il y a davantage de fluorescence du côté du bas du canal sur l'image que du côté haut correspondant aux positions des réservoirs. Nous avons ainsi de nouveau travaillé sur le design de la puce afin de résoudre ce problème.

### 5.2.1 3<sup>ème</sup> génération : optimisations indispensables

#### 5.2.1.1 Phénomènes observés au niveau du Y : nouvelles modifications

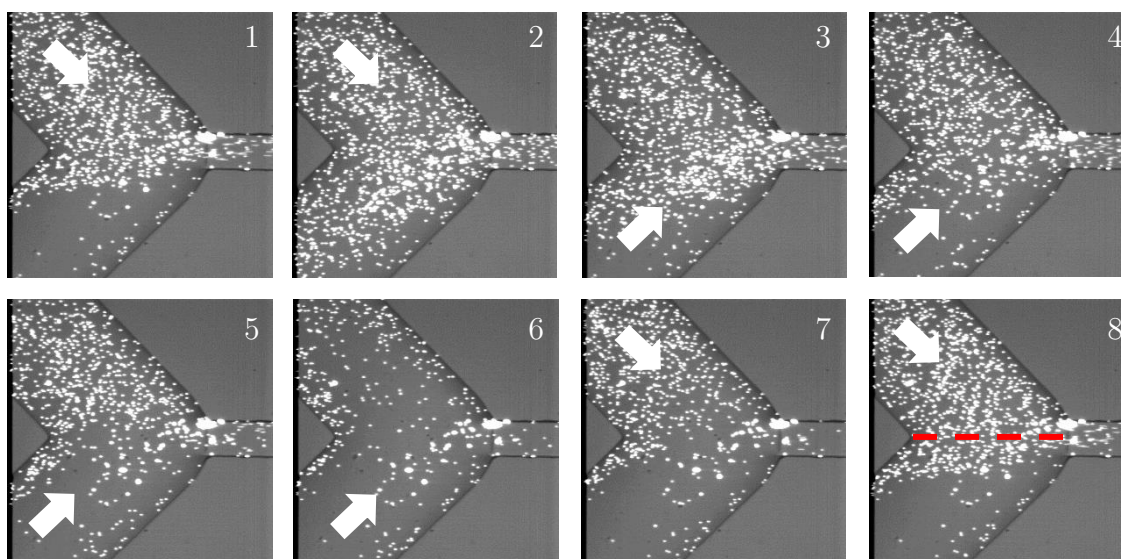


FIGURE 5.22 – Images de l'intersection du Y. Les canaux de gauche de  $400\ \mu\text{m}$  de large mènent aux réservoirs : celui du haut contient de l'eau et des traceurs fluorescents et celui du bas contient uniquement de l'eau. Le canal de droite de  $100\ \mu\text{m}$  de large est la sortie vers le canal d'évaporation. Les numéros correspondent à l'ordre chronologique de prise d'images et les flèches blanches représentent la vanne ouverte. Le trait rouge en pointillés représente la surface d'échange entre les deux arrivées.

Afin d'optimiser au mieux notre système, nous avons observé ce qui se passe au niveau du croisement du Y. Nous avons ainsi réalisé une expérience où un réservoir est rempli d'eau et l'autre d'eau avec quelques traceurs fluorescents. La figure 5.22 représente huit clichés de fluorescence où la flèche blanche ajoutée symbolise la vanne ouverte. Nous pouvons observer sur l'image 2 que les colloïdes se propagent du côté de l'arrivée d'eau. Ainsi, lors de la réouverture de la vanne d'eau, dans les premiers instants ce n'est pas de l'eau seule

qui est envoyée dans le canal mais un mélange eau/traceurs. Cette forme de recirculation n'est pas souhaitée et peut être vue comme la diffusion de colloïdes au travers de la section représentée en rouge sur la dernière image d'une longueur  $\sim 400 \mu\text{m}$ . Nous avons déterminé la vitesse d'écoulement à  $\sim 15 \mu\text{m/s}$  dans le canal sortant du Y par suivi de colloïdes. Les canaux entrants ayant une section 5 fois plus grande, la vitesse d'écoulement est de l'ordre de  $3 \mu\text{m/s}$ . Les colloïdes séjournent donc plus d'une minute au niveau de cette surface fictive, cette durée étant suffisante pour permettre la diffusion de ces derniers. De plus, nous savons que le solvant s'évapore principalement au niveau de la membrane mais il s'évapore également en tout point du canal en quantité faible à cause de l'épaisseur de PDMS à traverser, mais non-nulle. Ainsi, lorsqu'une vanne est fermée, l'évaporation comprise entre cette fermeture et le croisement du Y est compensée par un apport de solution depuis l'autre réservoir ce qui correspond environ à 1% du volume mis en jeu par minute. Ces phénomènes se cumulent et impactent la consigne envoyée aux vannes.

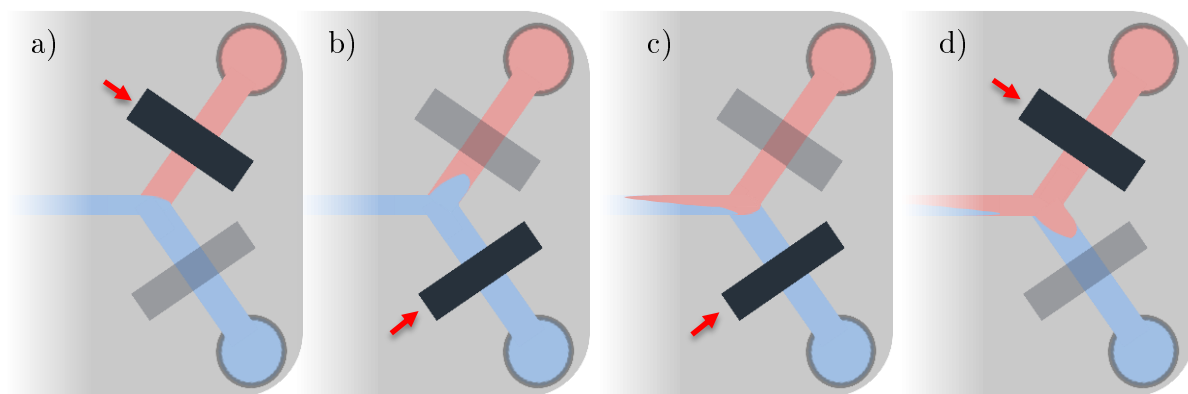


FIGURE 5.23 – Cycle d'ouverture de vannes mettant en avant le déplacement des volumes de solution situés sous les vannes lors de leur ouverture/fermeture. Les flèches rouges pointent la vanne sous pression donc fermée. a) État initial : la vanne associée à la solution bleue est ouverte, l'autre est fermée. b) Au changement d'ouverture des vannes, une partie du volume écrasé par la vanne bleue est envoyé du côté de l'arrivée de la solution rose qui est pompée par le canal d'évaporation. c) Même configuration d'ouverture des vannes à un instant plus tard. La solution envoyée dans le canal est inhomogène sur la largeur. d) Nouveau changement d'ouverture des vannes : de la solution rose est envoyée dans l'arrivée de la solution bleue.

Lors de la fermeture/ouverture des vannes, les volumes écrasés/relâchés imposent un déplacement de solution de la vanne qui se ferme vers la vanne qui s'ouvre. Ce volume est difficile à quantifier puisqu'une partie est pompée/renvoyée depuis/vers le réservoir. Ce phénomène est schématisé sur la figure 5.23 : il met en évidence que la solution envoyée

sur la largeur n'est pas homogène. En admettant que ce volume se répartit/provient équitablement de chaque côté de la vanne, cela signifie que la moitié de ce volume est déplacé comme sur le schéma deux fois par cycle d'une minute soit un volume d'environ 3 nL. Or le volume pompé par minute est d'environ 2.5 nL : la solution envoyée dans le canal est donc toujours inhomogène sur la largeur.

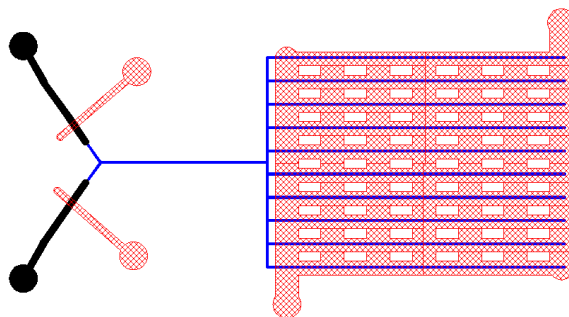


FIGURE 5.24 – Schéma du dispositif envisagé : les canaux bleus et noirs sont sur un même niveau et sont respectivement issus des résines SU-8 (section rectangulaire de  $100\ \mu\text{m}$  de large) et AZ40XT (section arrondie de  $300\ \mu\text{m}$  de large). Les canaux rouges sont situés au-dessus des précédents : les deux à gauche représentent les vannes de  $300\ \mu\text{m}$  de large et celui de droite correspond au flux d'air étendu à l'ensemble des canaux.

Nous avons ainsi décidé d'effectuer deux changements : le premier se traduit par l'ajout de 9 canaux d'évaporation afin d'augmenter le débit en sortie du Y d'un facteur 10. Le deuxième concerne la largeur des canaux entrants dans le croisement du Y : elle a été réduite de  $400$  à  $100\ \mu\text{m}$  au niveau de l'intersection. Ces modifications sont visibles sur la figure 5.24 et ont pour but de réduire la section d'échange fictive d'un facteur 5 et d'augmenter ainsi la vitesse d'un facteur  $50$  à  $150\ \mu\text{m/s}$ . Ces valeurs impliquent que les colloïdes passent au niveau de cette surface fictive en moins d'une seconde rendant leur diffusion très difficile. De plus, nous verrons par la suite que nous avons réduit le temps de cycle à  $10\ \text{s}$  réduisant le phénomène de remontée des colloïdes via l'évaporation du solvant. La figure 5.25 met en avant l'amélioration apportée par la réalisation d'une expérience similaire à la précédente. Seuls quelques colloïdes se propagent dans le canal correspondant à l'arrivée d'eau : la solution envoyée dans le canal d'évaporation correspond donc bien à la consigne, les quelques colloïdes se propageant seront par ailleurs répartis sur les 10 canaux. Ces changements sont complémentaires et permettent un excellent contrôle du dispositif où la recirculation d'une vanne vers l'autre a été réduite au volume déplacé par celles-ci ne conduisant qu'à une inhomogénéité sur la largeur. Nous verrons dans la partie suivante l'ajout d'un micromélangeur entre la sortie du Y et la séparation en 10 canaux.

### 5.2.1.2 Fonctionnement du micromélangeur

D'après l'expérience du matériau à gradient issu d'un signal aléatoire, nous avons vu que le matériau présente une inhomogénéité de composition sur sa largeur. Cela signifie que la diffusion n'est pas suffisante pour obtenir un matériau parfaitement homogène sur sa largeur. Les modifications précédentes tendent à diminuer le temps de transit des solutés que ce soit via la diminution du volume des canaux ou via l'ajout de canaux d'évaporation. Il s'avère donc nécessaire de trouver le moyen d'homogénéiser la solution sur sa largeur. Nous nous sommes inspirés des travaux de Stroock *et al.* concernant les mélangeurs chaotiques pour microcanaux [34]. Le principe est de modifier la géométrie d'un canal afin de provoquer des recirculations dans la section de ce dernier.

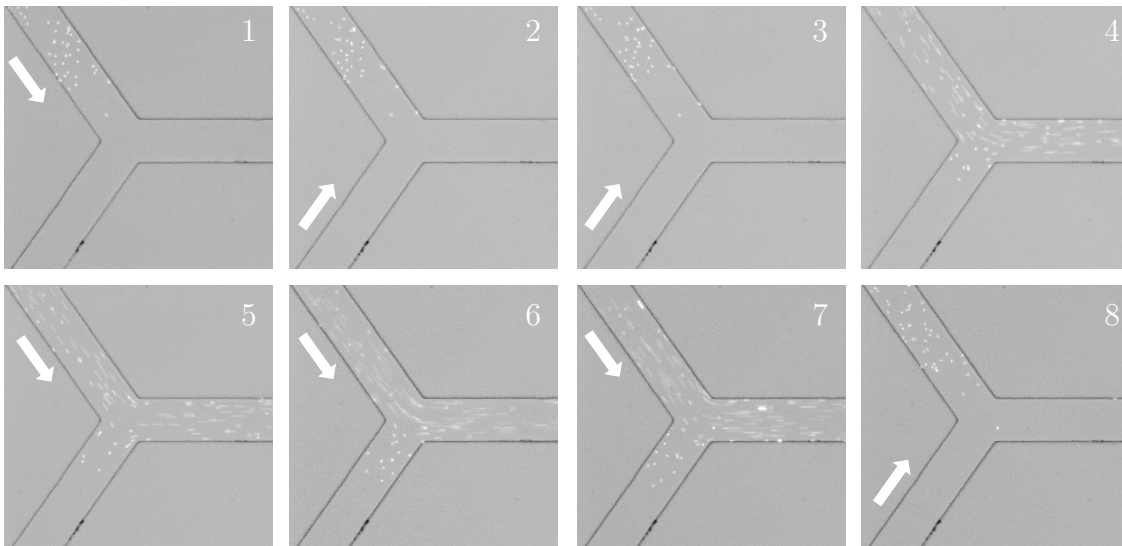


FIGURE 5.25 – Images de l'intersection du Y. Les canaux de gauche de  $100\ \mu\text{m}$  de large mènent aux réservoirs : celui du haut contient de l'eau et des traceurs fluorescents et celui du bas contient uniquement de l'eau. Le canal de droite de  $100\ \mu\text{m}$  de large est la sortie vers le canal d'évaporation. Les numéros correspondent à l'ordre chronologique de prise d'images et les flèches blanches représentent la vanne ouverte.

La figure 5.26 est issue de leur travaux et à gauche nous pouvons voir que le canal présente sur un de ses côtés des chevrons qui vont être à l'origine de recirculations dans le canal. Cette forme en V présente une branche plus longue que l'autre pour une série de plusieurs chevrons conduisant au profil de mélange situé en haut sur cette même image. C'est l'alternance de série où la branche la plus longue est située d'un côté puis de l'autre qui permet le mélange de solutions comme le montre les images de solutions laminaires fluorescentes situées en bas de l'image. Les images b) et c) permettent de comparer un

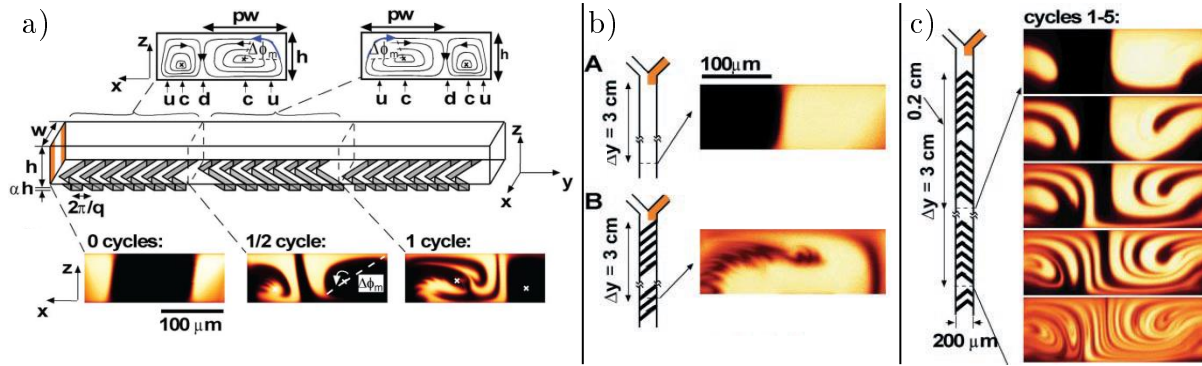


FIGURE 5.26 – Mélangeur chaotique pour microcanaux issu des travaux de Stroock *et al.* [34]. a) Schéma du canal texturé de séries de chevrons en forme de V asymétrique. Chaque série conduit aux recirculations schématisées au-dessus du schéma du canal. Les effets de mélange de ces chevrons sont visibles sur les solutions s'écoulant de façon laminaire injectées après chaque série de chevrons. b) et c) Comparaison de deux géométries de chevrons : la forme de V asymétrique est plus efficace.

canal où s'écoulent des fluides de façon laminaire sans et avec mélange. Il apparaît qu'au bout de 5 cycles, les recirculations conduisent à un enroulement de couches de fluide très fines. Une diffusion même faible conduit alors à l'homogénéisation des solutions, ce que nous souhaitons. Stroock *et al.* ont par ailleurs montré que ces motifs conduisent également au mélange dans la longueur du canal ce qui participe au bon mélange des solutions envoyées tour à tour dans le dispositif. Nous avons ainsi réalisé une photolithographie multiniveaux en SU-8 dans la zone qui n'évapore pas comprise entre la sortie du Y et la séparation en 10 canaux de notre dispositif. La figure 5.27 présente le nouveau schéma de la puce accompagné d'images de la photolithographie au niveau des chevrons.

Afin de vérifier l'impact des chevrons sur le mélange, nous avons réalisé une évaporation à partir des solutions suivantes : PVA et PVA/FLUO distribuées en quantité égale,  $r = 1 - r = 0.5$ . Ces solutions sont analogues aux solutions précédentes et ont été utilisées dans deux dispositifs : l'un contenant des chevrons et pas l'autre. Tous les autres paramètres sont identiques. Nous avons alors comparé les intensités de fluorescence contenues dans chaque canal pour les deux expériences. Pour cela nous avons réalisé une image étendue pour chaque canal. Nous avons ensuite binarisé chaque image en choisissant un seuil adapté tel que seuls les latex fluorescents soient visibles. Deux exemples de binarisation sont présents sur la figure 5.28. Nous avons ensuite sommé tous les pixels de l'image afin d'obtenir une intensité moyenne de fluorescence sur l'ensemble du canal. La valeur obtenue pour chaque canal dépend donc du seuil choisi mais l'acquisition d'images ayant été réalisée sous les



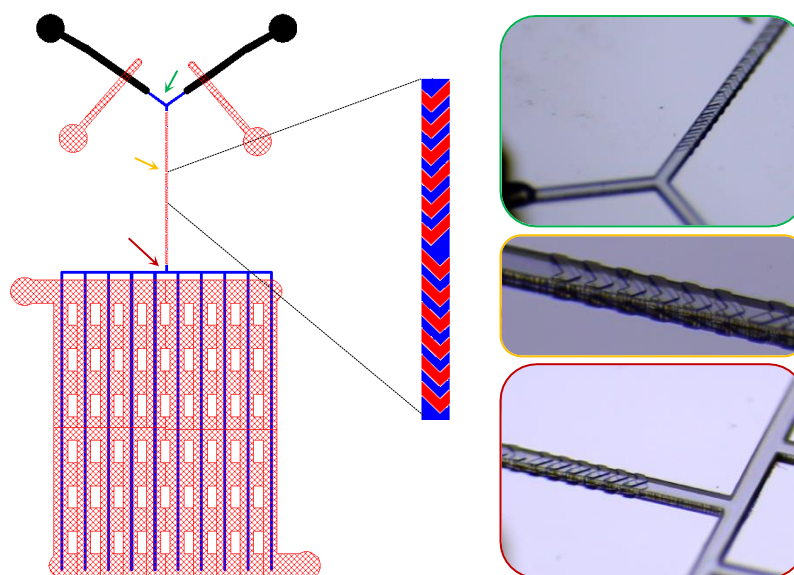


FIGURE 5.27 – Schéma du dispositif comprenant le micromélangeur sur la partie comprise entre la sortie du  $Y$  et la séparation en 10 canaux. Les trois flèches pointent les parties présent en photo à droite. La couleur de la flèche correspond à celle du contour de l'image.

mêmes conditions pour chaque canal avec un seuillage identique, nous pensons être en mesure de comparer ces intensités. Ces dernières sont représentées sur la figure 5.28 où la valeur du premier canal a arbitrairement été fixée à 1. Les cercles bleus et ronds rouges représentent respectivement les expériences sans chevrons et avec chevrons. Dans le cas où les chevrons sont présents, il apparaît que les intensités moyennes sont relativement proches de 1. En revanche, une tendance est clairement visible en l'absence de chevrons où l'intensité varie d'un facteur 10 d'un côté à l'autre du dispositif. Les chevrons sont donc indispensables à une bonne répartition des solutés sur la largeur.

### 5.2.1.3 Optimisation du flux d'air

Sur la figure 5.27, nous pouvons voir que le canal dans lequel circule de l'air sec a été étendu à l'ensemble des canaux. C'est le dernier aspect géométrique à étudier afin de maîtriser au mieux notre système. Dans un premier temps nous avons fait varier le débit d'air circulant dans ce canal et nous avons mesuré la vitesse d'écoulement dans le canal reliant les vannes aux 10 canaux d'évaporation. La figure 5.29.a représente les temps d'évaporation caractéristiques  $T_e$  en fonction du débit d'air. Il apparaît qu'à partir d'un certain débit, ce temps est constant. Nous avons choisi de travailler dans cette gamme de débit par la suite pour éviter toute influence de ce dernier sur l'évaporation. Cependant

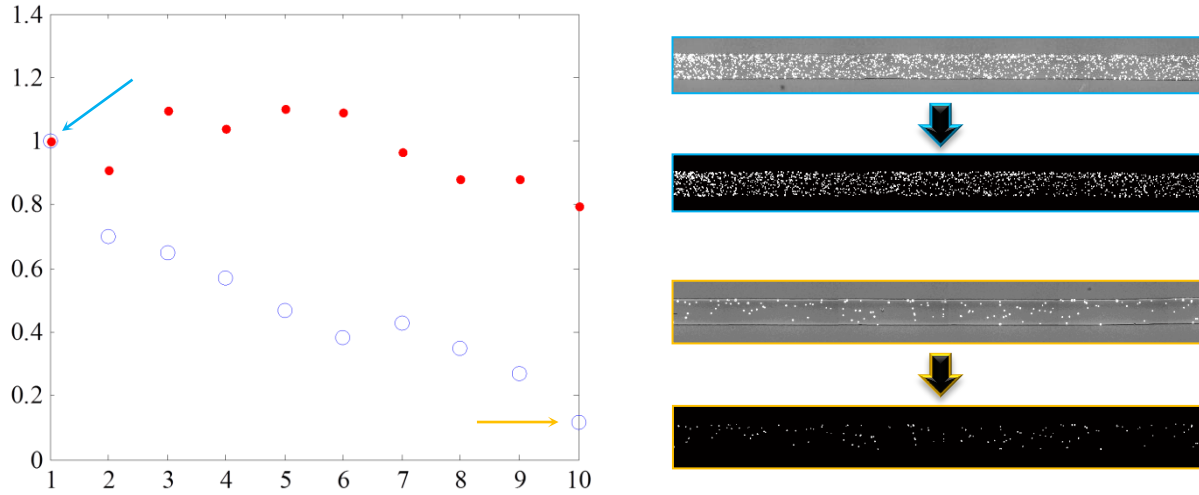


FIGURE 5.28 – Intensités relatives mesurées pour les dix matériaux formés dans les dix canaux d’un dispositif sans chevrons (ronds bleus) et avec chevrons (ronds rouges). Le ratio  $r$  d’ouverture des vannes contenant une solution PVA et une solution PVA/FLUO est resté fixe à 0.5 pendant toute l’expérience. À droite sont présentés deux exemples de binarisation d’image correspondant aux valeurs pointées dans le graphe par les flèches de même couleur que le contour de ces images.

la vitesse d’écoulement mesurée correspondant à ce temps caractéristique vaut  $110 \mu\text{m/s}$  soit 5-6 fois la vitesse mesurée dans le dispositif ne contenant qu’un seul canal, la vitesse attendue étant proportionnelle au nombre de canaux soit environ  $150 \mu\text{m}$ .

L’arrivée d’air sec s’effectue au niveau du bout des canaux sur le côté. Certains canaux étant plus proches que d’autres de cette arrivée, nous avons décidé de vérifier si les canaux se comportent tous de la même manière lors d’une évaporation. Pour cela, nous avons rempli notre dispositif initialement d’une solution contenant un colorant bleu dilué dans de l’eau puis nous avons laissé pomper de l’eau seule. Nous avons vu dans le chapitre 1 que la compétition entre la convection et la diffusion permet de définir une taille de boîte  $p = \sqrt{DT_e}$  dans laquelle les solutés sont piégés. Cette taille de boîte est d’autant plus grande que le coefficient de diffusion  $D$  du soluté est grand d’où le choix d’un traceur moléculaire. Si les canaux se comportent de manière identique, c’est-à-dire  $T_e$  égaux, cette boîte devrait être de même longueur pour tous. Or, comme le montre la figure 5.29.b, ce n’est pas le cas : le canal le plus proche de l’arrivée d’air possède la longueur  $p$  la plus courte ce qui signifie un  $T_e$  plus petit. De ce fait ce canal évapore davantage que le suivant et ainsi de suite : l’air ressenti par les canaux successifs est de moins en moins sec.

Pour palier cela, nous avons modifié le canal d’air comme le montre la figure 5.30. L’air

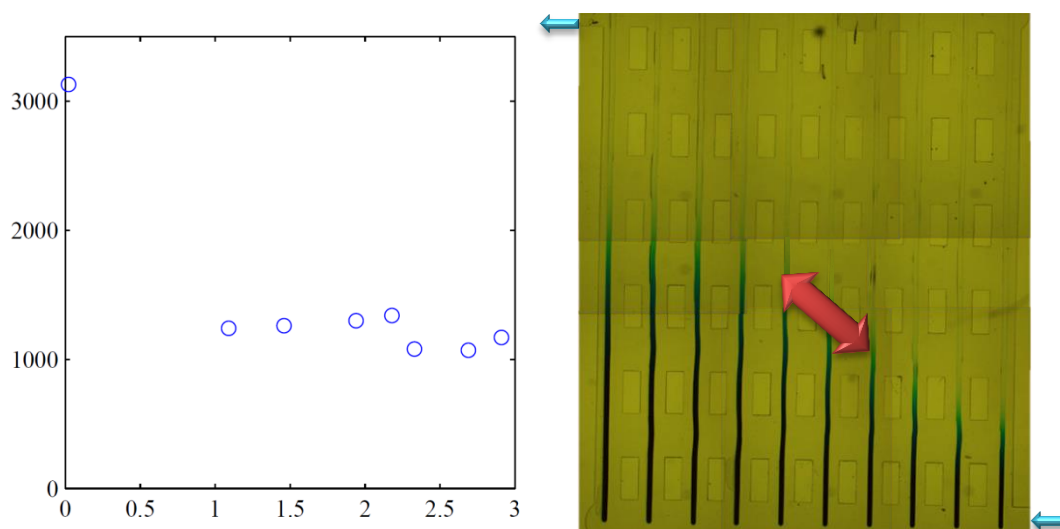


FIGURE 5.29 – a) Temps d'évaporation caractéristique  $T_e$  tracé en fonction du débit d'air (unité  $10^7 \text{ m}^3/\text{s}$ ). b) Image reconstituée des dix canaux dans un état stationnaire : du colorant bleu a initialement été introduit dans le dispositif par une vanne puis l'autre vanne remplie uniquement d'eau a été ouverte.

sec arrive de manière identique pour chaque canal et ainsi tous les canaux évaporent avec le même temps caractéristique  $T_e$ . Nous avons ainsi augmenté la vitesse d'entrée dans le canal à  $170 \mu\text{m}/\text{s}$  ce qui est tout à fait satisfaisant.

L'ensemble des modifications apportées au système garantit un excellent contrôle de la composition de la solution arrivant dans les dix canaux qui se comportent de manière identique. Nous avons ainsi un dispositif dont chaque partie a été optimisée.

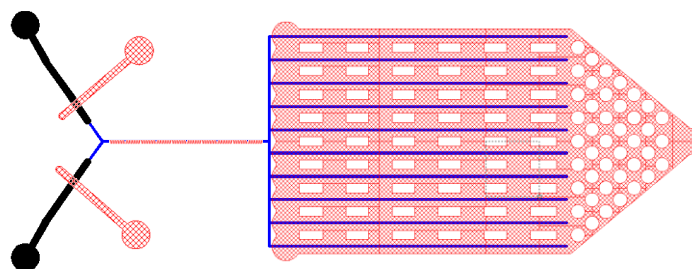


FIGURE 5.30 – Dispositif final présentant la dernière modification concernant le canal de flux d'air représenté à droite en rouge.

### 5.2.2 Utilisation du dispositif pour les matériaux polymériques

Les chapitres précédents traitent de la réalisation de matériaux que l'on peut extraire du dispositif afin de les intégrer dans les MEMS. Nous nous intéressons donc ici particulièrement au contrôle de gradient de composition dans les matériaux polymériques afin de connaître ce qui pourrait être réalisé pour les MEMS.

#### 5.2.2.1 Gradient dans un matériau polymérique

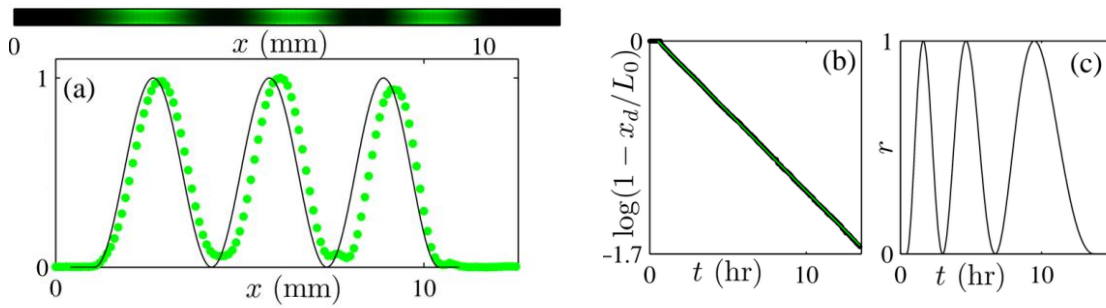


FIGURE 5.31 – a) Image de fluorescence d'un matériau contenant 3 alternances de composition issues des solutions PVA et PVA/Fluorescéine. Le profil d'intensité de fluorescence le long du matériau est présenté dans le graphe, accompagné du profil souhaité. b) Position du front au cours du temps d'une croissance similaire (noir) et de cette expérience (vert). c) Consigne envoyée à la vanne contenant la solution fluorescente. Elle correspond au profil désiré le long du canal modulé par la position du front au cours du temps d'une croissance similaire préliminaire (en noir sur le graphe précédent).

Nous avons vu dans la partie précédente que les matériaux colloïdaux obtenus présentent une composition dans la longueur similaire au signal d'ouverture de vannes imposé au cours du temps. Dans le cas des matériaux polymériques, nous savons que la position du front de croissance diminue exponentiellement au cours du temps comme le montre la figure 5.31.b. De ce fait, la composition spatiale souhaitée pour un matériau nécessite la prise en compte du ralentissement de la croissance. Dans l'exemple de la figure 5.31, on souhaite réaliser un matériaux polymérique comprenant 3 sinusoïdes régulières correspondant au signal noir sur le graphe de gauche. Le signal à envoyer aux vannes présenté à droite est alors modulé de ce ralentissement. Il nécessite donc de connaître à l'avance la position du front au cours du temps. Il est donc indispensable de réaliser une expérience préliminaire dans un autre dispositif identique afin de déterminer la croissance d'un matériau polymérique dans la géométrie en question. Les conditions des deux expériences

doivent être identiques pour que la position du front au cours du temps déterminée par la première soit utilisable pour la seconde. Il est néanmoins possible d'ajuster cette valeur en cas de variation grâce aux travaux du chapitre 3 sur la croissance.

Nous avons effectivement obtenu 3 sinusoïdes régulières présentant un très léger décalage avec la consigne. L'anticipation du ralentissement de la croissance a donc été pris en compte avec succès.

### 5.2.2.2 Résolution dans un matériau polymérique

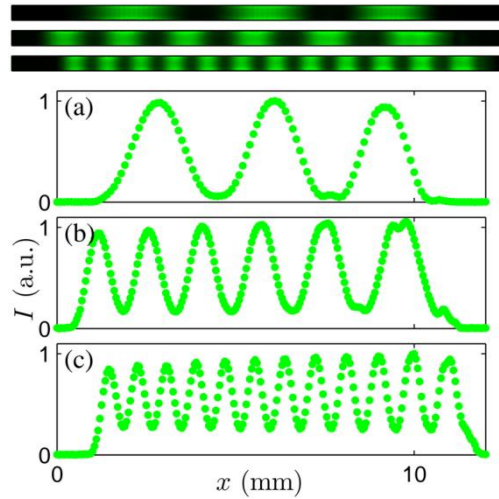


FIGURE 5.32 – Images de fluorescence de matériaux de même longueur contenant un nombre différent de sinusoïdes régulières (3, 6 et 12) et leur profil d'intensité de fluorescence associé.

Nous avons discuté la résolution du système à la fin de la première partie de ce chapitre où nous avons mis en avant sa complexité. Nous avons précédemment réalisé 3 sinusoïdes régulières sur 10 mm de long avec un excellent accord entre la consigne et le matériau obtenu. Nous avons alors décidé d'augmenter le nombre de sinusoïdes régulières à former sur cette même longueur afin de mettre en avant les limites de résolution. La figure 5.32 contient deux nouvelles expériences présentant 6 et 12 sinusoïdes avec leur profil d'intensité de fluorescence associé. Nous pouvons directement remarquer la bonne régularité de ces sinusoïdes : les profils obtenus sont en accord avec la consigne. Les limites de résolutions sont visibles par le fait que les intensités ne sont pas nulles entre chaque sinusoïde. La dispersion de Taylor-Aris a tendance à lisser le profil désiré. Ce phénomène est d'autant plus visible que les variations d'intensité désirées sont grandes.

### 5.2.2.3 Vers de multiples gradients de composition

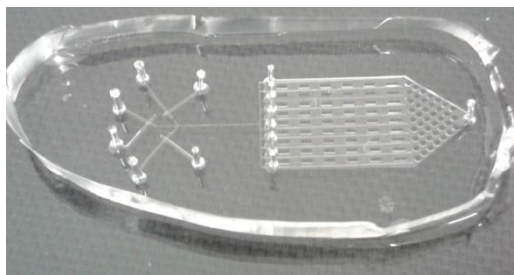


FIGURE 5.33 – Dispositif microfluidique à 3 vannes.

Nous avons jusqu'ici étudié des matériaux dont la concentration d'un de ses composants varie en fonction de la position le long de ces matériaux à l'aide de deux vannes internes. Afin d'étendre les possibilités du système, nous avons tenté de faire varier la concentration de deux composants dans le matériau final. Pour cela, nous avons utilisé la puce présentée dans la figure 5.33 mettant en jeu 3 vannes. Nous avons rempli les 3 réservoirs des solutions suivantes : la solution de PVA et deux solutions de PVA contenant des colloïdes fluorescents présentant des bandes d'absorption et d'émission différentes. Nous obtenons ainsi une fluorescence verte et une fluorescence rouge. Le nouveau cycle d'ouverture des vannes est plus complexe mais le principe reste le même : à chaque cycle correspond une composition. Deux images de fluorescence d'un même matériau construit à l'aide de ces solutions sont présentées dans la figure 5.34.a. Selon la longueur d'onde émise observée, le matériau présente une fluorescence différente : 3 sinusoïdes dans le cas de la fluorescence verte et deux gradients linéaires dans le cas de la fluorescence rouge. Nous avons bel et bien obtenu un matériau dont la composition varie le long de ce dernier simultanément pour deux composants. Ce résultat suppose qu'un nombre  $n$  de vannes permet le contrôle de  $(n - 1)$  composants du matériau envisagé.

La figure 5.34.b montre la construction d'un matériau *arc-en-ciel* réalisé à l'aide de 3 solutions de PVA contenant chacune un colorant alimentaire différent : bleu rouge et jaune.

En résumé, nous avons mis en évidence que le couplage de vanne de Quake avec le microévaporateur permet la réalisation de matériaux composites dont la composition peut être continûment contrôlée dans sa longueur.



FIGURE 5.34 – Matériaux réalisés à l’aide du dispositif à 3 vannes. a) Images de fluorescence d’un même matériau observé à des longueurs d’onde différentes : 3 sinusoïdes en vert et 2 gradients linéaires en rouge. b) Matériau *arc-en-ciel* réalisé à partir de solutions colorées.

# Conclusion & Perspectives

La pervaporation microfluidique permet de concentrer des solutés ou des particules au bout d'un canal jusqu'à une valeur limite où un état dense se forme et croît dans le canal. Cette technique couple donc micro-moulage et évaporation pour fabriquer des matériaux aux formes 3D à partir de solutions diluées. Deux comportements limites existent quant à la croissance de l'état dense dans le canal : (1) une croissance linéaire dans le cas de matériaux constitués de particules colloïdales et (2) une croissance qui ralentit exponentiellement pour le cas de matériaux denses.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique pour mettre en forme des matériaux composites à partir de dispersions diluées PVA/NTC. Une étude fine des mécanismes de croissance nous a permis de mettre en évidence que le séchage de la solution dans le canal déforme la matrice PDMS lors de la croissance du matériau. Sa dimension finale est différente de celle du moule mais la forme générale est conservée, la géométrie pouvant être complexe. Cependant, notre étude criblant de nombreux paramètres a permis de montrer que la croissance est bien ralentie exponentiellement comme attendu et que le taux de croissance peut être prédit quantitativement si la déformation est prise en compte.

Pendant la thèse, nous avons pleinement utilisé les outils de la *soft lithography* pour (1) la réalisation de microévaporateurs simples et complexes (par exemple incorporant des vannes), (2) la fabrication par pervaporation de matériaux composites, et (3) la transformation de ces mêmes matériaux obtenus en matériaux bicouches. Nous avons ensuite étudié deux bicouches précis : l'un présentant un effet bilame thermique et l'autre un effet piézorésistif. Dans ce deuxième cas, nous avons même pu réaliser un capteur organique d'humidité prouvant la faisabilité de fabrication de MEMS organiques par pervaporation couplée à la technique *MIMIC*.

Nous avons montré dans le dernier chapitre qu'il est aussi possible de contrôler la composition continûment dans la longueur des matériaux composites grâce au couplage de vannes de Quake avec le microévaporateur. Le dispositif ainsi fabriqué est très prometteur puisqu'il permet la réalisation de matériaux à gradients de composition contrôlés et arbitraires ce qui n'est pas le cas de la grande majorité des techniques de microfabrication.

Si nous regroupons l'ensemble des résultats obtenus pendant la thèse, nous nous aper-



cevons qu'il est possible de réaliser des matériaux composites à partir de solutions diluées, aux formes complexes et dont la composition chimique est contrôlée spatialement dans leur volume. Cependant, le travail réalisé montre que de nombreux verrous doivent être levés pour des innovations futures. Nous proposons donc les perspectives suivantes :

**Déformations mécaniques** – Il est indispensable pour obtenir des matériaux aux formes complexes, d'élucider les mécanismes physiques des déformations de la matrice PDMS observées lors du séchage. Il est certain que l'élévation importante de la viscosité avec la concentration joue un rôle important, mais il ne nous est pas clair de comprendre le rôle précis de l'évaporation dans cet écoulement. Il existe en effet une vitesse relative entre le polymère et le solvant induite par le séchage, et cet écoulement relatif joue aussi probablement un rôle, ainsi que les forces d'adhésion polymères/PDMS.

**Aller au delà des solutions aqueuses** – Comme la palette des matériaux des MEMS organiques est vaste (polymères semi-conducteur, piézo-électriques, ...), il est indispensable de faire évoluer la technique présentée ici pour la rendre compatible avec d'autres solvants (avec l'ajout potentiel d'un contrôle de température). Un travail similaire a été réalisé par Demko *et al.* [48] à l'aide de matériaux polymères à la fois perméables, rigides et résistants à de nombreux solvants.

**Aller vers une réelle application MEMS** – Le présent travail a démontré de façon claire les concepts de fabrication de MEMS organiques par notre technique (bicouche, mise en forme, câblage, ...). Il serait cependant très intéressant d'utiliser cette même technique sur des dispersions encore plus prometteuses (e.g. graphène, polymères piézo, ...) pour ouvrir des perspectives d'intérêt pour les MEMS (e.g. nez chimiques, capteurs ou actionneurs, récupération d'énergie, ...) et montrer que notre technique permet peut-être des performances compétitives.

**Aller vers des MEMS à gradient** – Notre travail sur la fabrication de matériaux à gradients ouvre la voie à de multiples perspectives, mais qu'il reste aujourd'hui à définir. En effet, nous nous sommes entachés à identifier les mécanismes de formation de ces gradients à l'aide de solutions et dispersions modèles, sans pouvoir atteindre réellement un matériau innovant.

Il serait par exemple pertinent de réaliser des matériaux à gradients de particules conductrices (e.g. NTC) dans un polymère afin de *traverser* à coup sûr le domaine de percolation de ces dernières. Il est en effet très difficile en synthèse directe de matériaux composites de se positionner près du point de percolation. Cette approche permettrait

notamment de réaliser des systèmes ultrasensibles et reproductibles car percolés à coup sûr : un facteur de jauge géant pour un capteur piézorésistif par exemple, ou une permittivité géante dans le cas d'un diélectrique (pour un capteur capacitif ou un système de récupération d'énergie par exemple).

On peut aussi penser à des bilames présentant des gradients de module élastique (voire de coefficient d'expansion thermique) menant à des déformations exotiques sous stimuli externes : des variations du rayon de courbure le long du matériau, des torsions à des points précis...

Dans le domaine optique, les lentilles sont généralement réalisées dans un matériau isotrope et transparent. C'est alors grâce à leur forme bombée qu'elles peuvent faire converger ou diverger la lumière. Cette géométrie implique des aberrations optiques pouvant être néfastes aux systèmes étudiés. Une solution à ce problème consiste en la réalisation de lentille plane. La convergence (ou divergence) n'est alors plus assurée par la géométrie mais par un gradient continu d'indice optique conduisant au même effet. Notre technique offre une piste sérieuse pour la formation d'un tel gradient d'indice optique, si les déformations de la matrice PDMS n'influent pas trop sur la planéité optique des matériaux fabriqués (on peut potentiellement polir la surface en traitement post-fabrication).

Les gradients offrent certainement de multiples opportunités : de la fabrication de matériaux très spécifiques pour les micro-robots aux applications bio-médicales. Il ne reste plus qu'à laisser libre cours à son imagination et accessoirement collaborer avec les groupes spécialistes dans les domaines mis en jeu !



## Annexe A

Investigation of the dynamics of growth  
of polymer materials obtained by  
combined pervaporation and  
micro-moulding



Cite this: DOI: 10.1039/c5sm02394g

# Investigation of the dynamics of growth of polymer materials obtained by combined pervaporation and micro-moulding†

Cédric Laval,<sup>a</sup> Philippe Poulin<sup>b</sup> and Jean-Baptiste Salmon<sup>\*a</sup>

We report an extensive study of the concentration process of aqueous polymer solutions confined within microfluidic channels, owing to the pervaporation of water through the matrix of the chip. Concentration of polymer continuously increases up to the formation of a dense material which eventually invades the channel. This technology can be used to fabricate micro-composites of different shapes starting from dilute inks. We use both theory and screening experiments to show that the dynamics of growth can be predicted by simple conservation equations. More precisely, we establish a quantitative prediction of the growth dynamics taking into account deformations of the soft channels of the moulds, and the solvent chemical activity of the polymer solution. The present results based on general transport equations for binary mixtures provide direct guidance for the design of micro-fabricated materials considering their shape, dimensions, time scale of fabrication, and chemical composition. This quantitative framework is indeed essential to engineer integrated polymer-based micro-devices by using combined pervaporation and microfluidic moulding.

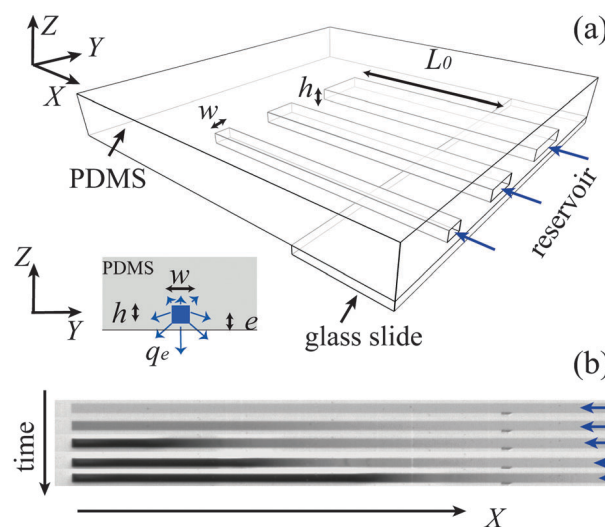
Received 24th September 2015,  
Accepted 10th December 2015

DOI: 10.1039/c5sm02394g

[www.rsc.org/softmatter](http://www.rsc.org/softmatter)

## 1 Introduction

Microfluidic pervaporation is an efficient and versatile technique to make micro-scaled structures (typical dimensions  $10 \times 10 \mu\text{m}^2 \times 1 \text{ cm}$ ), starting from dilute solutions or colloidal dispersions.<sup>1–5</sup> This procedure makes use of a dead-end channel embedded in a poly(dimethylsiloxane) (PDMS) membrane and connected to a reservoir containing a dilute dispersion, see Fig. 1. Pervaporation of water through the PDMS matrix (at a rate  $q_e$  per unit length, see inset of Fig. 1a), drives a flow from the reservoir up to the channel tip at a flow rate  $\sim L_0 q_e$  ( $\sim 10 \text{ nL h}^{-1}$  for  $L_0 \sim 10 \text{ mm}$  and  $q_e \sim 1 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). This flow in turn enriches continuously the tip of the channel with solutes or particles, up to the formation of a solid which eventually invades the channel, see Fig. 1b. This technique thus combines both micro-moulding imparted by the microfluidic mold, and concentration by pervaporation to obtain micro-scaled materials from dilute solutions or suspensions. Note that this tool also makes possible the dynamic exploration of the phase diagram of a complex fluid, from a dilute mixture up to a solid, and it was used



**Fig. 1** (a) Schematic views of parallel micro-pervaporators embedded in a PDMS mold sealed by a PDMS membrane of thickness  $e$  (typical dimensions  $h = 25$ ,  $w = 100$ ,  $e = 25 \mu\text{m}$ , and  $L_0 = 10 \text{ mm}$ ). Blue arrows indicate the pervaporation-induced flow. Inset: Transverse view,  $q_e$  is the pervaporation rate through the PDMS matrix (per unit length). (b) Growth of a composite material inside the channel. Blue arrows indicate the incoming pervaporation-induced flux ( $w = 150 \mu\text{m}$ ). This experimental case corresponds to the growth of a composite PVA/CNT material, see text.

<sup>a</sup> CNRS, Solvay, LOF, UMR 5258, Univ. Bordeaux, F-33600 Pessac, France.

E-mail: [jean-baptiste.salmon-exterieur@solvay.com](mailto:jean-baptiste.salmon-exterieur@solvay.com)

<sup>b</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, Avenue Schweitzer, 33600 Pessac, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details concerning the numerical resolution of eqn (3) and (4). Experimental details on the fabrication protocols. Closer view of the solidification front. See DOI: 10.1039/c5sm02394g

for such a purpose on various soft matter systems (surfactants, copolymers, inorganic salts, colloidal dispersions. . .)<sup>6–9</sup>

Conventional microfabrication techniques, including micro-moulding in capillaries, photolithography or 3D printing, generally require the need for UV- or heat-curable prepolymers or thermoplastics.<sup>10–14</sup> By contrast, microfluidic pervaporation allows the use of almost any type of materials from colloids<sup>1–5</sup> to polymer solutions.<sup>15,16</sup> Nevertheless, microfluidic pervaporation, in spite of its superior versatility and high spatial resolution, still suffers from severe limitations and in particular from a lack of predictable fabrication time scales. The latter depend on the dynamics of material concentration as time elapses. In the present work, we theoretically and experimentally elucidate the mechanisms of concentration of dilute polymer solutions up to the growth of micro-materials within the channels. We show that the key ingredients of both the concentration of the solution and of the material growth are captured by basic modeling using transport equations.

Experimentally, we study aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) (PVA), in which we dispersed a small amount of carbon nanotubes (CNT) to get estimates of the concentration fields within the channels during the process. We first show using microfluidic screening experiments that the dynamics of concentration and growth of such materials are governed by the geometry of the channel and the polymer concentration in the dilute dispersion. We also show using local measurements of the CNT concentration within the channel that a model taking into account the non-ideality of the polymer solution is able to account semi-quantitatively for the observed dynamics. We also report significant deflections of the PDMS matrix during the solidification leading thus to materials with a transverse cross-section smaller than the one imparted by the PDMS mold. We finally show that a simplified model taking into account these deflections can predict quantitatively the growth of the materials.

Beyond our extensive investigation of the dynamics of concentration, we demonstrate that the micro-pervaporation technique makes possible the fabrication of PVA/CNT composites with controlled shapes, see Fig. 1b. These materials can be extracted from the PDMS matrix which serves as a mold along with being at the core of pervaporation process. Complex shapes can even be obtained, see the scanning electron microscopy (SEM) images displayed in Fig. 2, either by manual handling of planar structures made in networks of microfluidic channels, or directly using two-level microfluidic molds obtained using standard alignments processes. This technique opens the way for the design of original materials which may have potential applications in the field of organic Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS).<sup>17,18</sup> We will report in a separate paper a detailed investigation of the electrical properties of the PVA/CNT micro-composites obtained by this technique, and their possible use as functional building blocks for MEMS.

Our article is organized as follows. We first briefly present the basic functioning of micro-pervaporation and we present in details the theoretical description for a binary mixture such as PVA in water. We then present experimental details and the complex fluid under study in Section 3. We then report in Section 4 our experimental investigation of the concentration

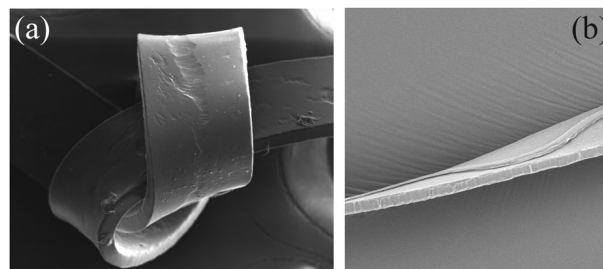


Fig. 2 SEM pictures of composite PVA/CNT materials with complex shapes. (a) The knot was laced manually from a planar beam of thickness 25 and width 150  $\mu\text{m}$ . (b) This shape was molded directly in a two-level micro-channel (thickness of the beam 25  $\mu\text{m}$  and of the superimposed curved structure 10  $\mu\text{m}$ ).

process of such solutions within the channel, up to the growth of a material. We finally compare these results with our theoretical description based on transport equations, up to obtain a quantitative agreement when deformations of the PDMS matrix are taken into account.

Our results provide a general framework concerning the dynamics of growth of polymer micro-scaled materials regarding the channel geometry, the initial concentrations of the solutions, and the pervaporation rates. Such a quantitative prediction of the time scales needed from micro-fabricating polymer materials is essential to design polymer components up to integrated micro-devices using combined micromoulding and pervaporation.

## 2 Theoretical description of the microfluidic pervaporation of polymer solutions

In the present section, we present both the functioning of micro-pervaporators and the theoretical description of the expected concentration dynamics for a binary mixture. We then apply this model to the case of a polymer solution, and we derive a simplified model which captures the key ingredients of the expected dynamics of concentration and growth of polymer materials.

### 2.1 Basics of microfluidic pervaporation

The general description of the functioning of micro-pervaporation can be found in ref. 19 (and in ref. 6–9 for specific systems), and we give below only some key ingredients for the case of a binary mixture. The basic functioning is sketched in Fig. 1a: the typical dimensions of the channels investigated in the present work are  $h \times w = 25 \times 100 \mu\text{m}^2$  and the channels are embedded in a PDMS block ( $\approx 5 \text{ mm}$  thick) sealed by a thin PDMS membrane of thickness  $e \approx 25 \mu\text{m}$ . For such a linear geometry, pervaporation of water mainly occurs through the membrane at a rate  $q_e$  per unit length of the order of  $2\text{--}3 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$  (see inset of Fig. 1a,  $q_e$  is defined here for a vanishing external humidity  $h_e$ ). Pervaporation of pure water along the channel length  $L_0$  drives a flow from the reservoir at a rate  $q_e L_0$  of

the order of  $10 \text{ nL h}^{-1}$  for the cases investigated in the present work ( $L_0 \approx 10 \text{ mm}$ ).

We now consider the case of a binary aqueous solution, such as PVA in water, with  $\phi$  the solute volume fraction. For homogeneous concentrations over the transverse dimensions of the channel (*i.e.* for  $q_e < D$  with  $D$  the typical interdiffusion coefficient of the solution<sup>19</sup>), Schindler and Ajdari derived a 1D model based on classical transport equations, which describes the dynamics of concentration within the channel.<sup>19</sup> Pervaporation drives a flow which follows mass conservation

$$(hw)\partial_X V = -(a(\phi) - h_e)q_e, \quad (1)$$

where  $V(X)$  is the mean velocity within the channel and  $a(\phi)$  the local chemical activity of water (the origin of the  $X$  axis is set at the tip of the channel). The term  $a(\phi) - h_e$  thus represents the driving force of pervaporation through the membrane. This pervaporation-induced flow in turn drives the solutes from the reservoir toward the tip of the channel where they accumulate. The temporal evolution of the solute concentration along the channel follows the conservation equation

$$\partial_T \phi + \partial_X (\phi V(X) - D(\phi) \partial_X \phi) = 0, \quad (2)$$

with  $D(\phi)$  the collective diffusion coefficient of the solution (in the reference frame of the volume-averaged velocity).<sup>19</sup>

With the unitless dimensions  $x = X/L_0$ ,  $t = T/\tau_e$  and  $v = V/(L_0/\tau_e)$  with  $\tau_e = hw/q_e$ , this model now reads

$$\partial_x v = -(a(\phi) - h_e), \quad (3)$$

$$\partial_t \phi + \partial_x \left( \phi v - \frac{\hat{D}(\phi)}{\text{Pe}} \partial_x \phi \right) = 0, \quad (4)$$

with the Péclet number  $\text{Pe} = L_0^2/(D_0\tau_e)$ , and  $D = D_0\hat{D}(\phi)$  with  $D_0$  the value of the collective diffusion coefficient in the limit  $\phi \rightarrow 0$  ( $\hat{D}(\phi \rightarrow 0) = 1$ ), thus corresponding to the self-diffusion coefficient of the polymer in the dilute regime.<sup>20</sup>

The dynamics of the solute concentration can be predicted using the numerical integration of eqn (3) and (4) with appropriate boundary conditions and the knowledge of both  $a(\phi)$  and  $D(\phi)$ .

## 2.2 Numerical resolution for PVA/water binary mixtures

To get quantitative values of the concentration process for the PVA solutions studied in our work, we solved eqn (3) and (4) using the chemical activity described by the following Flory-Huggins model

$$a(\phi) = (1 - \phi)\exp(\phi + \chi\phi^2) \quad (5)$$

with  $\chi(\phi) = 5.934 - 5.4556(1 - \phi)^{0.0725}$ , see Fig. 3a. These values were measured by Jeck *et al.* who investigated the dynamics of water sorption into PVA membranes.<sup>21</sup> As shown later, the precise shape of the curve  $a(\phi)$  is not critical to capture the dynamics of the concentration of PVA within the channel. For the sake of simplicity without the loss of generality, we also assumed  $h_e = 0$ .

In the range covered by our experiments (see later in Section 3),  $L_0 = 5\text{--}15 \text{ mm}$ ,  $\tau_e = 200\text{--}1200 \text{ s}$ , and  $D_0 \approx 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (a rough estimate using the Stokes-Einstein relation and radius of

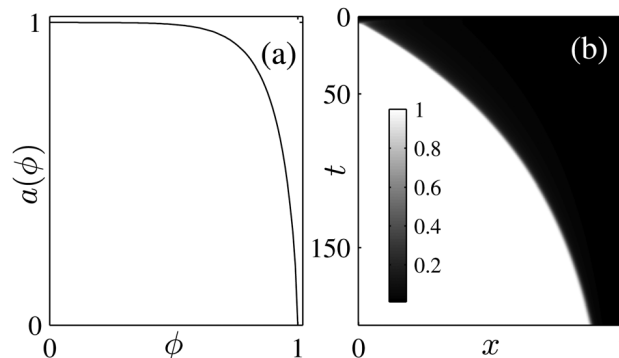


Fig. 3 (a) Theoretical activity of the polymer solution according to eqn (5).<sup>21</sup> (b) Space-time plot of the concentration field  $\phi(x, t)$  calculated for  $\text{Pe} = 10^4$  and  $\phi_0 = 0.01$ . Concentrations are coded using a gray scale shown in inset.

gyration  $15\text{--}20 \text{ nm}^{22}$ ). Péclet numbers thus range from  $10^3$  to  $10^5$  indicating that the convective transport dominates the process, and we will thus assume  $\hat{D} = 1$  for simplicity. All the details concerning the numerical resolution of eqn (3) and (4) are given in ESI.†

Fig. 3b reports a typical space-time plot of the concentration profile  $\phi(x, t)$  calculated for  $\text{Pe} = 10^4$  and  $\phi_0 = 0.01$  (concentrations are coded using a gray scale). After a transient time  $\tau_n \approx 5$ , a dense state ( $\phi = 1$ ) invades the channel at a rate which significantly slows down. Fig. 4 displays both the calculated velocity profiles and concentration fields at different specific times to better evidence the dynamics before and after  $\tau_n$ .

For  $t < \tau_n$ , all the velocity profiles collapse on the single linear profile  $v(x) = -x$ , as for the case of a dilute solution ( $a(\phi) \approx 1$ , see eqn (3)). The increase of the concentration towards  $\phi \rightarrow 1$  at  $x \rightarrow 0$  only decreases the chemical activity at the tip of the channel but does not modify significantly  $v(x)$  along the channel. As the transport is mainly dominated by convection ( $\text{Pe} \gg 1$ ), we already derived analytical approximations in ref. 4 for the concentration fields:

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 \exp(t) \quad \text{for } t < -\log(\phi_0 x), \\ \phi &= \phi_0/x \quad \text{either.} \end{aligned} \quad (6)$$

The concentration increases exponentially along the channel until it reaches the steady hyperbolic profile  $\phi = \phi_0/x$ . This peculiar shape corresponds to a constant flux dominated by convection, *i.e.*  $\phi(x)v(x) = \phi_0 v(x=1) = -\phi_0$ . These approximations fit correctly the concentration fields in the regime  $t < \tau_n$ , see Fig. 4b.

At later time scales, the concentration reaches 1 at the tip, and pervaporation across the membrane vanishes as  $a(\phi \rightarrow 1) \rightarrow 0$ , see eqn (3). In this regime, velocities are thus almost null within the dry material  $\phi = 1$ , and the latter invades the channel. We can estimate the position of the advancing front  $x_f$  of the material using the extrapolation of the velocity profile to the value 0. Upstream the front  $x_f$ , the velocity profiles are almost linear (because  $a(\phi) \approx 1$  for  $x > x_f$ ), and thus with the same slope as above, *i.e.*  $v(x) = -(x - x_f)$ .

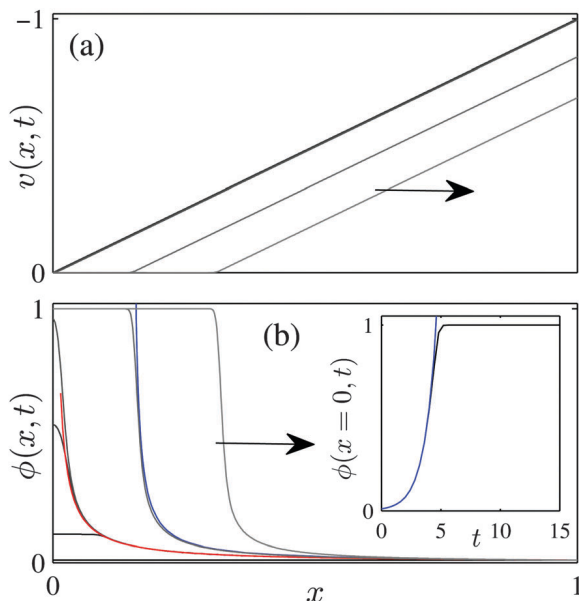


Fig. 4 (a) Velocity  $v(x, t)$ , and (b) concentration profiles  $\phi(x, t)$  vs.  $x$  for  $t = 0, 2.4, 4, 4.8, 19.6$  and  $39.7$  calculated for  $Pe = 10^4$  and  $\phi_0 = 0.01$  (from black to gray lines). The two arrows indicate the growth of the dense material in the channel. (b) The red curve corresponds to  $\phi = \phi_0/x$ . For  $t = 19.6$ , the blue curve corresponds to the shifted hyperbolic profile given by eqn (7). Inset: Concentration at the tip vs.  $t$ . The blue curve is  $\phi = \phi_0 \exp(t)$ .

In the liquid region for  $x > x_f$ , the transport is still dominated by convection ( $Pe \gg 1$ ), and thus  $\phi(x)v(x) \approx \phi_0 v(x=1)$ . Concentration profiles for  $x > x_f$  are thus well-fitted by the shifted hyperbolic profile

$$\phi(x, t) = \phi_0 \frac{1 - x_f}{x - x_f}, \quad (7)$$

see e.g. the blue curve for  $t = 19.6$ .

Diffusive effects play a role only on a scale  $1/\sqrt{Pe}$  within the channel as expected from a scaling analysis of eqn (3) and (4).<sup>19</sup> We thus expect that diffusion smoothes the concentration profiles upstream  $x_f$  on a scale  $1/\sqrt{Pe} \approx 0.01$  in the case shown Fig. 4. Fine details corresponding to the exact shape of  $\hat{D}(\phi)$  are thus only contained within this small zone. We performed numerical simulations on a wide range of Péclet numbers (from  $10^2$  to  $10^5$ , data not shown) and we indeed observed that the width of the profile upstream the front up to the collapse on the hyperbolic profile scales as  $1/\sqrt{Pe}$ .

Fig. 5a finally reports the front position  $x_f$  vs.  $t$ . The growth rate significantly slows down and follows the exponential decay given by

$$x_f = 1 - \exp\left(-\frac{t - \tau_n}{\tau_g}\right) \quad (8)$$

with two free parameters  $\tau_n$  and  $\tau_g$  which correspond respectively to the induction time of the material within the channel, and a typical time scale for its growth.

Fig. 5b shows the values of  $\tau_g$  and  $\tau_n$  calculated theoretically for a wide range of  $\phi_0$  and for several  $Pe$ . We observed for all  $Pe$ ,

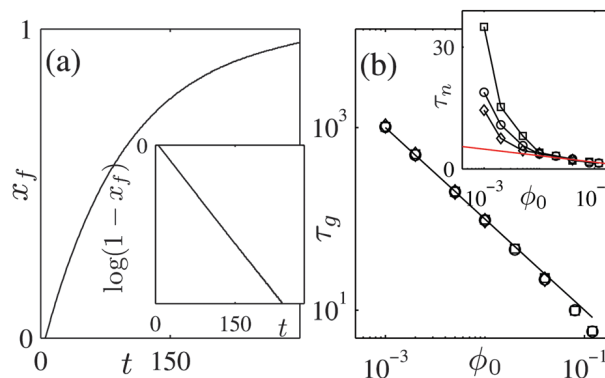


Fig. 5 (a) Front position  $x_f$  vs.  $t$  for  $Pe = 10^3$ ,  $\phi_0 = 0.01$ . Inset: Log-linear representation. Inset:  $\tau_n$  vs.  $\phi_0$  for the same set of  $Pe$ . Red curve:  $\tau_n = -0.7 \log(\phi_0)$ .

that  $\tau_g = 1/\phi_0$ , except a slight deviation for  $\phi_0 > 0.05$  that we will comment below. Concerning the induction times, we observed two regimes: (i) for  $\phi_0 > 0.01$ ,  $\tau_n$  does not depend on the Péclet number and evolves logarithmically with  $\phi_0$ ; (ii) for smaller concentrations,  $\tau_n$  increases substantially with the decreasing  $\phi_0$  and this behavior depends on  $Pe$ .

### 2.3 A simplified model

In the transient regime, before concentrations reach almost one at the tip of the channel, our numerical results indicate that we can safely use eqn (6) corresponding to a convection-dominated transport with  $v(x) \approx -x$ . The concentration at the tip thus increases exponentially  $\phi \approx \phi_0 \exp(t)$  independently on  $Pe$ . This regime is valid up to a critical time scale  $\tau^* = 0.5 \log(Pe)$  where diffusion cannot be neglected anymore as the concentration gradient increases continuously at the tip.<sup>19</sup> Two regimes are then expected. For  $\phi_0 \sqrt{Pe} > 1$ , the concentration at the tip reaches  $\phi \approx 1$  before  $\tau^*$  and induction times are thus given by  $\phi_0 \exp(\tau_n) \approx 1$ . This is consistent with the regime observed for  $\phi_0 > 0.01$ , see the logarithmic fit  $\tau_n \sim -\log(\phi_0)$  shown Fig. 5b. For  $\phi_0 \sqrt{Pe} < 1$ , the concentration at the tip does not reach 1 for  $t \approx \tau^*$ , and the concentration still increases at the tip of the channel but at a rate which scales as  $\phi_0 \sqrt{Pe}$ .<sup>19</sup> This is the origin for the two regimes observed theoretically for  $\tau_n$  see Fig. 5b, with a cross-over around  $\phi_0 \approx 0.01$  for the investigated range of  $Pe$ .

During the growth of the material, the incoming velocity within the channel decreases and is roughly given by  $v(x=1, t) = -(1 - x_f)$ , see Fig. 4a. Assuming that the incoming flux of solutes is convected up to the material leads to the approximate conservation equation:

$$\dot{x}_f \approx -\phi_0(1 - x_f). \quad (9)$$

The integration of this last relation leads to the exponential decay of the growth rate, see eqn (8), with  $\tau_g = 1/\phi_0$ . This is indeed the behavior observed theoretically, see Fig. 5b. The exponential slowing down thus corresponds to the decrease of the effective length of pervaporation during the growth of the material. The latter does not indeed contribute to pervaporation



as  $a(\phi) = 0$  for  $\phi \approx 1$ . Note that the slight deviation from the theoretical scaling  $\tau_g = 1/\phi_0$  at high  $\phi_0$ , see Fig. 5b, comes from the fact that we neglect in the conservation eqn (9) the temporal variation of the concentration profile upstream the front which becomes significant only at high  $\phi_0$ .

### 3 Materials and methods

#### 3.1 Dispersions investigated

We investigated dispersions of CNT in PVA solutions which were already investigated in depth for their ability to form composite materials using various processes.<sup>23,24</sup> PVA is a semi-crystalline polymer that has a glass temperature transition of about 80 °C when fully dry.<sup>25,26</sup> However, this temperature transition strongly decreases in presence of minute amounts of water.<sup>25,26</sup> The visco-elastic coefficients of the glassy and rubbery states vary by orders of magnitude at the glass transition. The storage modulus of dry PVA in its glassy state is of a few GPa,<sup>26</sup> well above the modulus of the PDMS matrix of a few MPa.

We initially prepared a stock aqueous solution of PVA (72 kg mol<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich) in deionized water at a mass fraction 7.5%. To fully solubilize PVA, we first heated the solution at 90 °C for 1 h and left it to cool to room temperature for  $\approx 12$  h. The PVA volume fraction of this solution  $\phi_0 \approx 0.06$  is estimated from the PVA density (1.27 g cm<sup>-3</sup>) and assuming the additivity of the volumes. We also prepared a 10 g stock dispersion of CNT in water by sonicating 90 mg of multi-walled CNT (Arkema, GraphiStrength C100) in the presence of 120 mg of a polyoxyethylene glycol alkyl ether surfactant (Brij78, Sigma-Aldrich), as already reported.<sup>27</sup> All the dispersions investigated later in the present work were obtained through appropriate mixing and dilutions of the two above stock solutions. Initial volume fractions of PVA are in the range  $\phi_0 = 0.001$  to 0.03, whereas CNT mass fractions remain always below  $\psi_0 < 5 \times 10^{-4}$ . For all the investigated cases, the ratio of volume fractions CNT/PVA are in the range 0.0025–0.025 (assuming the density of CNT to 1.8).

The complex fluid under study, CNT dispersed in a polymer solution, differs from a simple binary mixture and may not be described by the model derived above in Section 2. A full theoretical description would require extensive modifications (including collective diffusion for a multi-component system<sup>28,29</sup>), which go well-beyond the scope of our work. However, several features of the investigated ink help us to keep our simple description. First, we investigated only small ratios of concentration CNT/PVA, and CNT remain therefore always dilute. Secondly, the colloidal nature of the CNT does not affect significantly the chemical activity of water which thus remains dominated by the polymer only.<sup>30</sup> Finally, the CNT are tracers within the polymer solution owing to their low diffusivity ( $\sim 10^{-11}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> in water). For the sake of simplicity, we will however assume that diffusion still homogenizes the CNT concentration over the transverse dimensions of the channel, leading as above to a simple 1D description.

With these assumptions, the CNT concentration  $\psi$  strictly follows the polymer concentration through  $\psi = (\psi_0/\phi_0)\phi$ ,

and the dynamics of the PVA concentration remains governed by eqn (3) and (4). The assumption of homogeneity of the CNT concentration along the transverse dimensions is actually supported by the perfect agreement between the theoretical predictions and the experimental measurements provided below.

#### 3.2 Experimental microfluidic pervaporation

We used classical soft photolithography techniques to fabricate the chips shown schematically in Fig. 1, see also the ESI,<sup>†</sup> for details and our previous works mainly in ref. 4, 8 and 9. For these linear geometries, the pervaporation rate  $q_e$  depends on the channel cross-section  $h \times w$ , and on the membrane thickness  $e$  (of the order of 25  $\mu$ m in our experiments).<sup>2,31</sup>

To screen different conditions of concentration using a single experiment, our microfluidic designs are composed of several parallel pervaporators connected to a unique reservoir (a simple tube punched into the PDMS matrix). In the first case, we screened the incoming flux  $L_0 q_e$  using 5 parallel channels with the same transverse dimensions  $h \times w = 25 \times 150 \mu\text{m}^2$  but with  $L_0$  ranging from 5 to 15 mm. In the second case, we screened several pervaporation rates  $q_e$  using parallel channels with a constant  $L_0$ . For the rough screening reported Fig. 9a, we used 5 channels with  $L_0 = 16$  mm,  $h = 25 \mu\text{m}$ , and  $w$  ranging from 100 to 500  $\mu\text{m}$ . For a finer screening, see Fig. 9b and 10, we investigated 15 parallel channels with  $L_0 = 5$  mm,  $h = 25 \mu\text{m}$ , and  $w$  ranging logarithmically from 10 to 300  $\mu\text{m}$ . In that case,  $q_e$  ranges typically from 1 to 6  $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .

To maximize the experiments and to screen different initial concentrations, our final microfluidic chips ( $5 \times 7.5 \text{ cm}^2$ ) are composed of up to 12 identical units described above, yielding possibly up to  $12 \times 15 = 180$  different conditions on a single chip.

In a typical experiment, the channels are filled by gently flowing the dilute dispersion into the channels (in about 1 min). The external humidity  $h_e$  is then recorded thanks to a digital humidity sensor (Sensirion SHT2x). Typical values range between 0.2 and 0.4, and temporal variations of  $h_e$  remain below 0.03 during an experiment. The duration of an experiment ranges typically from 5 to 20 h. The experiments reported here have been performed at room temperature ( $\approx 20$ –23 °C).

#### 3.3 Optical characterizations

The dynamics of concentration was recorded using a stereomicroscope (Olympus) coupled to a CCD camera (ORCA-05G, 12 bit digital output, Hamamatsu) at a low frame rate (typically 1 image per min). This setup provides images of the whole set of parallel channels described above with a typical resolution down to 3  $\mu\text{m}$  per pixel. Each movie thus makes possible the screening of either different  $L_0$  or different  $w$  in a single experiment. Typical snapshots zooming on one channel are shown in Fig. 1b. The concentration process is clearly evidenced owing to the strong absorbance of CNT leading to grayscale profiles. To estimate the CNT concentration within the channel, we defined the absorbance profile  $A(X)$  by

$$A(X) = -\log_{10} \left( \frac{I(X) - I_d}{I_r(X) - I_d} \right), \quad (10)$$

where  $I(X)$  is the grayscale profile along the channel,  $I_r(X)$  a reference profile, and  $I_d$  the dark value of the CCD camera. As in the classical definition of absorbance,  $I_r(X)$  should correspond to the profile measured using the PVA solution within the channel. However, to account for temporal variations of the illumination field during the experiments,  $I_r(X)$  is defined as the grayscale profile measured at a location just outside the channel, within the PDMS matrix. This is valid as the PVA solutions do not absorb in our experimental range and this definition also correctly accounts for the spatial inhomogeneity of the illumination.

The previous relation mimics the classical definition of the absorbance with however some differences. The stereomicroscope (including the illumination and collection optics) does neither illuminate strictly the sample with a parallel beam nor collect only the transmitted light. Moreover, the sample is illuminated by an halogen lamp without any filters, and the transmitted light is collected by the CCD camera on a large spectral range. However, we are confident in estimating the local concentration of CNT thanks to eqn (10), as (i) the numerical aperture of the collection of our stereomicroscope is very small ( $NA = 0.11$ ), and (ii) the spectral range of the absorbance of the CNT is particularly wide as compared to the spectral range delivered by an halogen lamp.<sup>32</sup> More importantly, the experimental measurements presented below are in excellent agreement with the theoretical predictions, demonstrating that eqn (10) yields correct estimates of the CNT concentration.

However, absorbance values saturates at  $A \approx 0.8$  for high concentrations of CNT, preventing us to cover a wide range of concentrations. In our experimental configuration, the pixel values of the reference profile  $I_r$  range between 2000 and 3000 and the dark value of the CCD camera is  $I_d \approx 200$ . The value of saturation  $A \approx 0.8$  thus corresponds to pixel intensities of  $I \approx (1-2)I_d$  close to the limit of the dynamic range of the CCD in our configuration.

### 3.4 SEM characterizations

To acquire SEM images of the final material as shown in Fig. 2, we first peeled off carefully the membrane from the PDMS mold containing the channel. In most cases, the composite materials remain attached within the mold. The fabricated materials are rigid enough to be handled using precise tweezers. We then stamped the composite materials on a metallic mount covered by a conductive tape. Microscopic images were obtained using a tabletop SEM (Hitachi TM3030).

To obtain the SEM pictures of the transverse sections of the composite materials, see Fig. 10, we proceeded as follows. We first made an incision with a sharp blade within the PDMS block containing the channels, transversally to the micro-channels (see Fig. 1). The depth of this straight incision across the device is small enough (3–4 mm) to prevent from the damage of the composite materials. The whole PDMS chip is then immersed in liquid nitrogen for about 1–2 min. After removal, the chip turned brittle and we manually broke the device following the initial incision. This procedure does not deform the materials within the chip. SEM images of the transverse

dimensions of the materials are then obtained using a SEM pin mounted on a tilt/rotate stage. This stage makes it possible to align each cross-section with the SEM detector in order to get quantitative measurements of their dimensions.

## 4 Results

### 4.1 Growth dynamics

A typical experiment is shown in Fig. 1b for the case  $\phi_0 = 0.018$ ,  $\psi_0 = 0.0003$  (mass fraction),  $h \times w = 25 \times 150 \mu\text{m}^2$  and  $L_0 = 7.5 \text{ mm}$ . Using eqn (10), we estimated the local absorbance  $A(X, T)$  along the channel from such images, and thus the relative values of the CNT concentration field  $\psi(X, T)$ . Such an analysis leads to the space-time plot shown Fig. 6. This space-time plot displays obvious similarities with the theoretical dynamics expected for the polymer concentration field, see Fig. 3b.

At early stages for  $T < T_n \approx 70\text{--}80 \text{ min}$ , CNT continuously concentrate within the channel. For  $T > T_n$ , we observed the nucleation at the tip of the channel of a plateau of  $A \approx 0.8$ , which then invades the channel. This corresponds to the growth of the polymeric material within the channel. This space-time plot also reveals that the growth rate of the material significantly slows down along the channel. Note that  $A \approx 0.8$  corresponds to the saturation of the measurements (see Section 3), and the position of the solid material cannot *a priori* be detected precisely from these data.

Fig. 7 displays some absorbance profiles to better evidence the dynamics before and after  $T_n$ . Fig. 7a focuses on the concentration profiles for  $T < T_n \approx 70\text{--}80 \text{ min}$ , *i.e.* before the growth of the solid material. These profiles are in excellent agreement with the theoretical predictions given by eqn (6), see for instance the buildup of the hyperbolic profile displayed in blue, and the exponential increase of the concentration at the tip of the channel (see inset of Fig. 7a). This regime is thus consistent with the one described by eqn (6) corresponding to the transport dominated by convection in a dilute solution, *i.e.*  $\phi(x)v(x) \approx \phi_0 v(x=1)$ , with  $v(x) = -x$ , see Section 2.

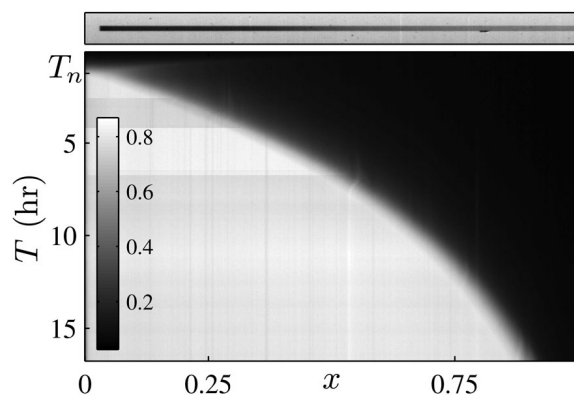


Fig. 6 Top: Typical snapshot of a given channel at a given time of the concentration process (channel width  $w = 150 \mu\text{m}$ ). Bottom: Space-time plot of the absorbance estimated using eqn (10) on a series of images as the one displayed above. Positions  $x$  within the channel are rescaled by  $L_0 = 7.5 \text{ mm}$ .

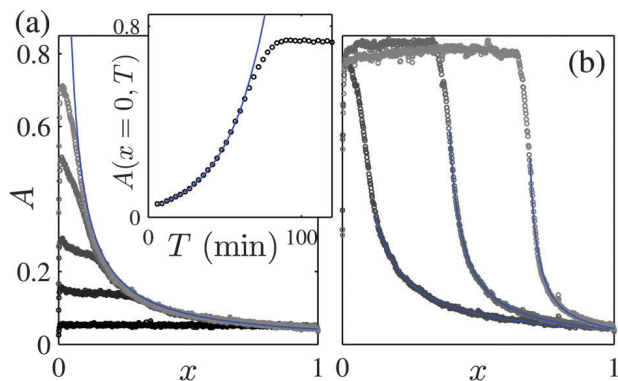


Fig. 7 (a) Absorbance profiles before the growth of the material at  $T = 6, 33, 48, 63$  and  $78$  min (from black to gray dots). The blue curve corresponds to the hyperbolic profile  $A = A_0 L_0 / X$ . Inset: Absorbance at the tip of the channel vs. time  $T$ . The blue curve is an exponential fit. (b) Absorbance profiles during the progression of the dense material along the channel at  $T = 90, 300$ , and  $600$  min (from black to gray dots). The blue curves are shifted hyperbolic profiles given by eqn (11).

Importantly, these data also make possible the *in situ* calibration of the pervaporation rate  $q_e$ . Indeed, the exponential increase of the concentration yields an estimate of the time scale  $\tau_e = (\hbar w)/q_e$ , see eqn (6) which becomes  $\phi(x, t = 0) = \phi_0 \exp((1 - h_e)t)$  for  $h_e \neq 0$ . The good agreement with the theoretical model also demonstrates that our estimates of the CNT concentration using eqn (10) are valid, and more importantly that the concentration field of the CNT follows the concentration field of PVA, as claimed above.

Fig. 7b shows typical profiles during the growth of the composite material within the channel. As discussed above, the saturation of  $A$  prevents us from estimating precisely the exact position of the advancing front. Nevertheless, the concentration profiles upstream the advancing front are well-fitted by shifted hyperbolic profiles

$$A(x, t) = A_0 \frac{1 - x_f}{x - x_f}, \quad (11)$$

see the blue lines in Fig. 7, where  $x_f$  is the only free parameter and  $A_0 \approx 0.042$  corresponds to the fixed absorbance at  $x = 1$ . It again shows that the transport is dominated by convection for  $x > x_f$ , see eqn (7) in Section 2.

The fitted values of  $x_f$  yield estimates of the positions of the front. Note that for the case shown Fig. 7, we can estimate the concentration of PVA just below the saturation value  $A \approx 0.8$  by  $\phi = (0.8/A_0)\phi_0 \approx 0.35$ . This value is smaller than  $\phi \approx 1$  expected for a dry composite, indicating our setup cannot fully cover the concentration range  $\approx 0.35$ – $1$ . Nevertheless, the estimates of the dry front positions  $x_f$  using eqn (11) are very close to the  $x$  positions at which  $A$  begins to saturate owing to the strong divergence of the hyperbolic profile near  $x_f$  (see for instance the theoretical case displayed Fig. 4b). In other words, the concentration range  $0.35$ – $1$  is expected to be observed only on a very small scale within the channel.

Fig. 8a reports measurements of  $X_f$  vs.  $T$  obtained for various  $L_0$  ( $L_0 = 5$ – $15$  mm) and for the same transverse dimensions as above.  $X_f$  corresponds to a very good approximation to the

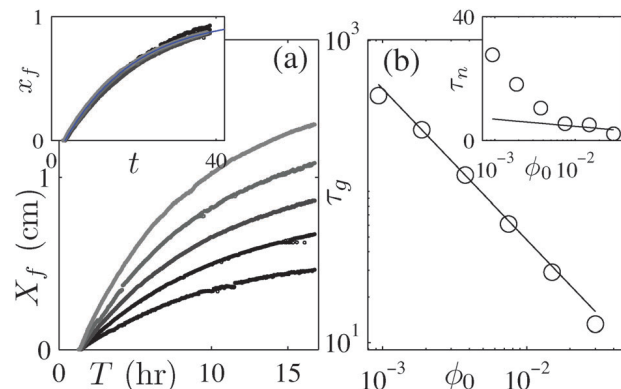


Fig. 8 (a) Growth dynamics for several  $L_0 = 5$ – $15$  mm (from black to gray dots) and for  $h \times w = 25 \times 150 \mu\text{m}^2$ . Inset: Rescaling of the data  $x_f$  vs.  $t$ . The blue line is an exponential fit by eqn (8). (b) Fitted values  $\tau_g$  vs.  $\phi_0$  ( $h \times w = 25 \times 90 \mu\text{m}^2$  and  $L_0 = 5$  mm). The solid line is  $\tau_g = 0.5/\phi_0$ . Inset: Corresponding  $\tau_n$  vs.  $\phi_0$ , the solid line is  $\tau_n = -\log(\phi_0)$ .

position of the growing material, and this plot evidences again the slowing down of the growth rate along the channel. The inset of Fig. 8a also shows the rescaling of the dynamics with the natural variables of the process,  $L_0$  and  $\tau_e$ . The perfect collapse of the data underlines the excellent control provided by the microfluidic geometry. It also strongly suggests that transport equations such as eqn (3) and (4), are expected to describe quantitatively this dynamics. This is indeed confirmed by the perfect fit of this dynamics by the exponential decay in eqn (8), derived theoretically in Section 2. Such a fit yields both the induction time  $\tau_n$  and the characteristic time  $\tau_g$  of the growth of the material within the channel.

To go a step further into the comparison with the theoretical predictions, we screened different initial polymer concentrations  $\phi_0$  using the same dimensions  $h \times w = 25 \times 90 \mu\text{m}^2$  and  $L_0 = 5$  mm. In Fig. 8(b), we reported the estimated  $\tau_g$  and  $\tau_n$  from these screening measurements. We first observed that  $\tau_g = 0.5/\phi_0$  over the wide range of concentrations investigated. The induction times display two different regimes. For  $\phi_0 > 0.01$ ,  $\tau_n$  slightly decreases from  $4.6$  to  $2.1$ , see the solid curve indicating the logarithmic decrease  $\tau_n \sim -\log(\phi_0)$ . For  $\phi_0 < 0.01$ ,  $\tau_n$  shows a pronounced increase with the decreasing concentrations up to  $\approx 30$  for  $\phi_0 \approx 0.001$ . This behavior is consistent with our theoretical predictions, see the inset of Fig. 5b, and with the same cross-over value  $\phi_0 \approx 0.01$  indicating therefore that  $\text{Pe} \approx 10^4$  in our experiments as expected.

All the above observations are in excellent agreement with our theoretical predictions. However, the matching is only qualitative as we observed experimentally  $\tau_g \approx 0.5/\phi_0$ , see Fig. 8, whereas theoretical arguments based on conservation of solutes predict strictly  $\tau_g \approx 1/\phi_0$ . This deviation would suggest that the concentration within the growing material is  $\phi \approx 0.5$ . Note that such a huge discrepancy cannot be explained by the assumption  $h_e = 0$  in the above numerical resolution of eqn (3) and (4). Indeed, humidities  $h_e$  ranges experimentally between  $h_e = 0.2$ – $0.4$ . We thus expect that the concentration of the material at equilibrium with such values is very close to  $\phi \approx 1$ , as  $\phi > 0.97$  for  $a(\phi) < 0.4$ , see Fig. 3a.



We report below experiments which reveal that this discrepancy comes from the deformation on the PDMS matrix during the growth of the materials.

#### 4.2 Failure of the quantitative description: deformations of the channels and thermo-mechanical properties of the polymer

We first report a rough screening experiment ( $\phi_0 = 0.008$ ) obtained using a chip with 5 pervaporators with  $L_0 = 16$  mm,  $h = 25$   $\mu\text{m}$ , and  $w$  from 100 to 500  $\mu\text{m}$ , see Fig. 9a. As above, the exponential increase of the CNT concentration at the tip of the channels makes possible the calibration of  $\tau_e$ , which vary from 1300 to 1600 s. After a transient, we observed the growth of materials within the channels and Fig. 9a shows the corresponding rescaled dynamics  $x_f$  vs.  $t$ . The curves do not collapse at all, even if they share a common induction time  $\tau_n \approx 2.5$ . All these curves are correctly fitted by the exponential decay described by eqn (8) (not shown) but the growth rate for the smallest width is significantly smaller than the one for the largest  $w$ .

To cover a wider range of aspect ratios  $h/w$  and evaporation times  $\tau_e$ , we used a screening chip with 15 pervaporators with  $L_0 = 5$  mm,  $h = 25$   $\mu\text{m}$  and  $w$  ranging logarithmically from 10 to 300  $\mu\text{m}$ . For this chip,  $\tau_e$  ranges from 200 to 1200 s, and  $Pe$  from  $\approx 10^2$  to  $\approx 10^3$ . We estimated as done previously the time scales  $\tau_g$  from the growth dynamics  $x_f$  vs.  $t$  ( $\phi_0 = 0.006$ ). The corresponding data are displayed in Fig. 9b and again the growth depends on the channel width  $w$ . Surprisingly, this wider screening now reveals a non-monotonic behavior:  $\tau_g$  first increases up to 90 for  $w = 50$   $\mu\text{m}$ , then decreases down to 40 for the largest width (300  $\mu\text{m}$ ). This striking result evidences that our approach based on conservation equations misses an ingredient.

The images obtained using our stereomicroscope on a wide field of view (see Section 3 and Fig. 1b) prevent us from observing precisely the solidification front. However, images obtained at a higher spatial resolution using a microscope clearly show that the channels deform significantly close to the advancing front  $x_f$  (see ESI† for the corresponding images). To get more insight into

this observation, we measured systematically the transverse dimensions of materials obtained within the channels.

Fig. 10 shows some SEM images of the transverse sections of the materials within the chip, see Section 3 for the experimental details. Images taken at high resolution clearly show that the materials do not fill entirely the PDMS channel section  $h \times w$ . For large width  $w$ , the top faces of the materials are even curved suggesting that the slight deflection of the PDMS membrane for these large  $w$  impacts the final shapes of the materials. For  $w < 50$   $\mu\text{m}$  the transverse cross-sections of the micro-material are more rectangular but always significantly smaller than  $h \times w$ . These SEM observations demonstrate without ambiguity that the PDMS matrix significantly deforms during the solidification process, as previously reported for the case of cellulose acetate solutions.<sup>15</sup>

To go a step further, we estimated the shrinkage ratio  $r = S/(hw)$ , where  $S$  are the cross-sections of the materials obtained by analysing the SEM images. Fig. 9b reports the estimated  $r$  vs.  $w$ , together with  $\tau_g$  vs.  $w$  for the same experiment using the chip screening logarithmically  $w$  from 10 to 300  $\mu\text{m}$ . This plot shows the same non-monotonic behavior for the shrinkage ratio:  $r$  first increases from 0.5 to 0.6 for  $w = 50$   $\mu\text{m}$ , then decreases down to 0.4 for the largest  $w$ . These two bell-shaped curves suggest that the deformations of the PDMS matrix may explain the non-rescaling of  $x_f$  vs.  $t$ , but also the experimental scaling  $\tau_g \approx 0.5/\phi_0$  which differs from the expected theoretical one  $\tau_g = 1/\phi_0$ .

Indeed, our above one-dimensional theoretical description only applies for a channel with a constant geometry  $h \times w$ . Strong arguments based on solutes conservation lead to eqn (9) which does not quantitatively predict the observed growth rates. If we now assume that the channel cross-section varies from  $h \times w$  to  $\approx S$  at the solidification front  $x_f$ , eqn (9) becomes

$$r\dot{x}_f = \phi_0(1 - x_f), \quad (12)$$

to take into account the shrinkage of the channel in the conservation of the solute. This last equation predicts an exponential decay as in eqn (8) but with  $\tau_g = r/\phi_0$ . This explains the bell-shaped curve  $\tau_g$  vs.  $w$  reported in Fig. 9b which follows the curve  $r$  vs.  $w$ . Moreover, our screening experiments, see Fig. 8b, yield  $\tau_g \approx 0.5/\phi_0$  for  $h \times w = 25 \times 90$   $\mu\text{m}^2$ . This value reported in Fig. 9b is consistent with the shrinkage ratio measured independently for the same geometry. This strongly supports that the quantitative mismatch and the bell-shape curve  $\tau_g$  vs.  $w$

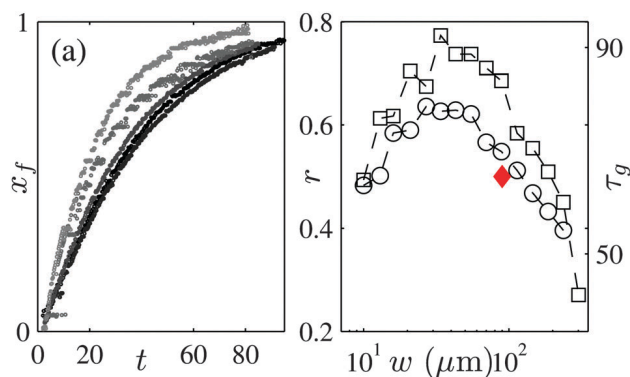


Fig. 9 (a) Rescaled growth of the materials investigated for the case  $\phi_0 = 0.008$ ,  $L_0 = 16$  mm,  $h = 25$   $\mu\text{m}$  and  $w$  ranging from 100 to 500  $\mu\text{m}$  (from black to gray dots). (b)  $\tau_g$  vs.  $w$  (square) and shrinkage ratio  $r$  vs.  $w$  (°, see text) for the case  $\phi_0 = 0.006$ ,  $L_0 = 5$  mm,  $h = 25$   $\mu\text{m}$ .  $r$  were estimated using SEM images of the transverse dimensions of the dried materials, see Fig. 10. The red diamond comes from the independent measurements  $\tau_g$  vs.  $\phi_0$  shown Fig. 8b, see text.

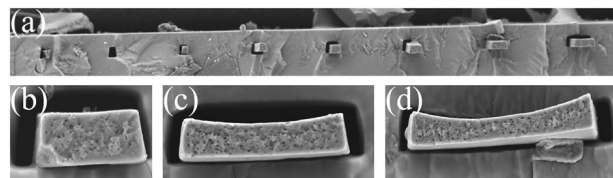


Fig. 10 (a) Wide SEM view of the sections of the materials embedded within the PDMS chip (see Section 3 for the experimental details leading to such images). From left to right, the width of the channels are  $w = 10, 13, 16, 21, 27, 34, 43$ , and  $55$   $\mu\text{m}$ . (b) to (d): SEM images at a higher resolution for  $w = 43, 90$ , and  $145$   $\mu\text{m}$ .

displayed in Fig. 9b are both explained by the shrinkage of the material during the solidification.

The deformations of the PDMS matrix at the solidification front result from intricate phenomena coupling the adhesion forces of the PVA/solution on the PDMS walls and the strong increase of the visco-elastic coefficients of the polymer mixture when the latter becomes glassy when  $\phi \rightarrow 1$ .<sup>25,26</sup> In this latter case, water is expected to permeate through a glassy crust at a very low rate owing to the strong decrease of the collective diffusion coefficient at high concentrations.<sup>21</sup> In this regime, our above description of the growth based on a one dimensional uniform permeation mechanism would fail as  $D < q_e$ .<sup>19</sup> Nevertheless, these subtle effects occur only in a narrow region upstream the growing front (on a length scale  $\sim L_0/\sqrt{Pe}$ ) as transport is dominated by convection in our experimental case. Therefore, our description of the growth dynamics based on general conservation equations is not affected by these effects which are taken into account phenomenologically through the shrinkage ratio  $r$ .

## 5 Conclusions

We investigated in depth using both theory and experiments, the dynamics of concentration of polymer solutions by microfluidic pervaporation, up to the formation of a polymer material within the micromold. Our experimental approach which makes an extensive use of the screening opportunities offered by the microfluidic tools, reveals that the key ingredients of the growth (induction time and growth time) are simply captured by a simple model based on transport equations. We also demonstrated that the process is dominated by convection and that the specific shape of the chemical activity  $a(\phi)$  is not a crucial parameter. The guidelines derived experimentally and theoretically above are thus general and can apply to other polymer solutions in similar conditions.

The only semi-quantitative mismatch between the theoretical predictions and the experiments comes from the deformation of the matrix during the solidification. This problem is certainly related to the strongly increasing viscosity of the polymer solution at high concentrations<sup>33</sup> as suggested by Demko *et al.*<sup>15</sup> Nevertheless, other factors are expected to play a significant role. In particular, adhesion and the strong increase of the elastic forces of the solidifying polymer within the channel when the latter crosses the glass transition.<sup>25,26</sup> The full description of the forces exerted by the drying polymer solution should also take into account both the average flow of the solution at a rate  $v(x)$  in the channel and the relative polymer/solvent flow induced by pervaporation.<sup>34–36</sup> More specifically, the bell-shape curve  $r$  vs.  $w$  observed in our work also reveals that the mechanical deformations of the matrix depend strongly of the aspect ratio  $h/w$ . Importantly, our measurements suggest that there exists an optimum  $w/h \sim 1$ –2 minimizing the shrinkage of the material.

To conclude, our study demonstrates for the first time the excellent control imparted by the microfluidic geometry on the fabrication of composite materials with well-defined shapes.

This approach only requires dilute inks (colloidal charges in a polymer solution), avoiding the need for thermal or UV-post treatments as in the seminal MIMIC procedure (micromoulding in capillaries).<sup>13,14</sup> We will soon report a complete investigation of the possibilities offered by this technique to make micro-materials which may have applications as MEMS.<sup>17,18</sup>

## Acknowledgements

We thank J. Leng and I. Ly for useful discussions. We also thank Solvay and CNRS for fundings. The research leading to these results received fundings from Région Aquitaine for the grant MEMS ORGA. This work was also supported by the LabEx AMADEus (ANR-10-LABX-42) in the framework of IdEx Bordeaux (ANR-10-IDEX-03-02) *i.e.* the Investissements d'Avenir programme of the French government managed by the Agence Nationale de la Recherche.

## References

- 1 E. Verneuil, A. Buguin and P. Silberzan, Permeation-induced flows: Consequences for silicone-based microfluidics, *Europhys. Lett.*, 2004, **68**, 412–418.
- 2 G. C. Randall and P. S. Doyle, Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2005, **102**, 10813–10818.
- 3 M. T. Demko, J. C. Cheng and A. P. Pisano, High-Resolution Direct Patterning of Gold Nanoparticles by the Microfluidic Molding Process, *Langmuir*, 2010, **26**, 16710–16714.
- 4 A. Merlin, J.-B. Salmon and J. Leng, Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals, *Soft Matter*, 2012, **8**, 3526–3537.
- 5 J. Angly, A. Iazzolino, J.-B. Salmon, J. Leng, S. P. Chandran, V. Ponsinet, A. Desert, A. Le Beulze, S. Mornet, M. Treguer-Delapierre and M. A. Correa-Duarte, Microfluidic-induced growth and shape-up of three-dimensional extended arrays of densely packed nanoparticles, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6465–6477.
- 6 J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot and A. Ajdari, Microevaporators for Kinetic Exploration of Phase Diagrams, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 084503.
- 7 J. Leng, M. Joanicot and A. Ajdari, Microfluidic exploration of the phase diagram of a surfactant/water binary system, *Langmuir*, 2007, **23**, 2315–2317.
- 8 L. Daubersies, J. Leng and J.-B. Salmon, Steady and out-of-equilibrium phase diagram of a complex fluid at the nanolitre scale: combining microevaporation, confocal Raman imaging and small angle X-ray scattering, *Lab Chip*, 2013, **13**, 910–919.
- 9 N. Ziane, M. Guirardel, J. Leng and J.-B. Salmon, Drying with no Concentration Gradient in Large Microfluidic Droplets, *Soft Matter*, 2015, **11**, 3637–3642.
- 10 P. Calvert, Inkjet Printing for Materials and Devices, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3299–3305.
- 11 P. Tseng, C. Murray, D. Kim and D. DiCarlo, Research highlights: printing the future of microfabrication, *Lab Chip*, 2014, **7**, 1491–1495.

- 12 Y. Xia and G. M. Whitesides, *Soft Lithography*, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1998, **28**, 153–184.
- 13 E. Kim, Y. Xia and G. M. Whitesides, Polymer microstructures formed by moulding in capillaries, *Nature*, 1995, **375**, 581–583.
- 14 E. Kim, Y. Xia and G. M. Whitesides, Micromolding in Capillaries: Applications in Materials Science, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5722–5731.
- 15 M. T. Demko, J. C. Cheng and A. P. Pisano, Simultaneous Patterning of Nanoparticles and Polymers Using an Evaporation Driven Flow in a Vapor Permeable Template, *Langmuir*, 2012, **28**, 9857–9863.
- 16 M. T. Demko, J. C. Cheng and A. P. Pisano, Rigid, Vapor-Permeable Poly(4-methyl-2-pentyne) Templates for High Resolution Patterning of Nanoparticles and Polymers, *ACS Nano*, 2012, **6**, 6890–6896.
- 17 I. Kang, M. J. Schulz, J. H. Kim, V. Shanov and D. Shi, A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring, *Smart Mater. Struct.*, 2006, **15**, 737–748.
- 18 D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C.-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox and Z. Bao, Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 788–792.
- 19 M. Schindler and A. Ajdari, Modeling phase behavior for quantifying micro-pervaporation experiments, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.*, 2009, **28**, 27–45.
- 20 I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, Wiley, 2002.
- 21 S. Jeck, P. Scharfer, W. Schabel and M. Kind, Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes: An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer, *Chem. Eng. Process.*, 2011, **50**, 543–550.
- 22 *Handbook Of Size Exclusion Chromatography And Related Techniques: Revised And Expanded*, CRC Press, 2003.
- 23 P. Miaudet, S. Badaire, A. Derré, M. Maugey, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin and C. Zakri, Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2212–2215.
- 24 C. Bartholome, A. Derré, O. Roubeau, C. Zakri and P. Poulin, Electromechanical properties of nanotube-PVA composite actuator bimorphs, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 1–6.
- 25 J. S. Park, J. W. Park and E. Ruckenstein, On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**, 1816.
- 26 P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, C. Zakri, P. M. Piccione, R. Inoubli and P. Poulin, Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition, *Science*, 2007, **318**, 5854.
- 27 C. Mercader, V. Denis-Lutard, S. Jestin, M. Maugey, A. Derré, C. Zakri and P. Poulin, Scalable process for the spinning of PVA-carbon nanotube composite fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **125**, 191–196.
- 28 E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, 1997.
- 29 B. R. Bird, E. W. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, Wiley international edition, 2002.
- 30 W. B. Russel, D. A. Saville and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, Cambridge University Press, 1989.
- 31 X. Noblin, L. Mahadevan, I. A. Coomaraswamy, D. A. Weitz, N. M. Holbrook and M. A. Zwieniecki, Optimal vein density in artificial and real leaves, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**(27), 9140–9144.
- 32 K. Saint-Aubin, P. Poulin, H. Saadaoui, M. Maugey and C. Zakri, Dispersion and Film-Forming Properties of Poly(acrylic acid)-Stabilized Carbon Nanotubes, *Langmuir*, 2009, **25**, 13206–13211.
- 33 M. Bercea, S. Morariu and D. Rusu, *In situ* gelation of aqueous solutions of entangled poly(vinyl alcohol), *Soft Matter*, 2013, **9**, 1244–1253.
- 34 M. Doi and A. Onuki, Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends, *J. Phys. II*, 1992, **2**, 1631–1656.
- 35 T. Okuzono, K. Ozawa and M. Doi, Simple Model of Skin Formation Caused by Solvent Evaporation in Polymer Solutions, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 136103.
- 36 T. Okuzono and M. Doi, Effects of elasticity on drying processes of polymer solutions, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2008, **77**, 030501.



# Bibliographie

- [1] M. J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication : The Science of Miniaturization, Second Edition*. CRC Press, 2002.
- [2] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya. A rubberlike stretchable active matrix using elastic conductors. *Science*, 321 :1468 – 1472, 2008.
- [3] M. Segev-Bar and H. Haick. Flexible sensors based on nanoparticles. *ACS Nano*, 7 :8366 – 8378, 2013.
- [4] M. Hempel, D. Nezich, J. Kong, and M. Hofmann. A novel class of strain gauges based on layered percolative films of 2d materials. *Nanoletters*, 12 :5714 – 5718, 2012.
- [5] U. Lang, P. Rust, and J. Dual. Towards fully polymeric mems : Fabrication and testing of pedot/pss strain gauges. *Microelectronic Engineering*, 85 :1050 – 1053, 2008.
- [6] J. Hwang, J. Jang, K. Hong, K. N. Kim, J. H. Han, K. Shin, and C. E. Park. Poly(3-hexylthiophene) wrapped carbon nanotube/poly(dimethylsiloxane) composites for use in finger-sensing piezoresistive pressure sensors. *Carbon*, 49 :106 – 110, 2011.
- [7] Alamusi, N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu, and J. Li. Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites. *Sensors*, 11 :10691 – 10723, 2011.
- [8] D. Thuau, C. Ayela, P. Poulin, and I. Dufour. Highly piezoresistive hybrid mems sensors. *Sensors and Actuators A*, 209 :161 – 168, 2014.
- [9] H. Debéda, R. Lakhmi, P. Clément, E. Llobet, C. R. Zamarreno, F. J. Arregui, and C. Lucat. Inorganic and organic screen-printed cantilever-based gas sensors. *Sensors & Transducers*, 173 :215 – 223, 2014.
- [10] D. Wallace, D. Hayes, T. Chen, V. Shah, R. Delia, P. Cooley, K. Wachtler, and A. Nal-lani. "think additive : Ink-jet deposition of materials for mems packaging". *6th Topical Workshop on Packaging of MEMS and Related Micro-Nano-Bio Integrated Systems*, Long Beach :California, 2004.
- [11] Y. Xia and G. M. Whitesides. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28 :153–184, 1998.



- [12] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides. Micromolding in capillaries : Applications in materials science. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :5722–5731, 1996.
- [13] O. J. A. Schueller, S. T. Brittain, C. Marzolin, and G. M. Whitesides. Fabrication and characterization of glassy carbon mems. *Chem. Mater.*, 9 :1399 – 1406, 1997.
- [14] E. Verneuil, A. Buguin, and P. Silberzan. Permeation-induced flows : Consequences for silicone-based microfluidics. *Europhys. Lett.*, 68 :412–418, 2004.
- [15] G. C. Randall and P. S. Doyle. Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 :10813–10818, 2005.
- [16] J. Leng, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microfluidic exploration of the phase diagram of a surfactant/water binary system. *Langmuir*, 23 :2315–2317, 2007.
- [17] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :084503–084506, 2006.
- [18] A. Merlin, J.-B. Salmon, and J. Leng. Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals. *Soft Matter*, 8 :3526–3537, 2012.
- [19] M. T. Demko, J. C. Cheng, and A. P. Pisano. Simultaneous patterning of nanoparticles and polymers using an evaporation driven flow in a vapor permeable template. *Langmuir*, 28 :9857, 2012.
- [20] M. A. Unger, H. P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, and S. R. Quake. Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. *Science*, 288 :113, 2000.
- [21] J. Goulpeau, D. Trouche, A. Adjari, and P. Tabeling. Experimental study and modeling of polymethylsiloxane peristaltic micropumps. *J. Appl. Phys.*, 98, 2005.
- [22] S. R. Quake and A. Scherer. From micro- to nanofabrication with soft materials. *Science*, 290 :1536 – 1540, 2000.
- [23] R. Dangla, F. Gallaire, and C.N. Baroud. Microchannel deformations due to solvent-induced pdms swelling. *Lab on a Chip*, 10 :2972 – 2978, 2010.
- [24] E. Favre, P. Schaetzel, Q. T. Nguyen, R. Clément, and J. Néel. Sorption, diffusion and vapour permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes : a transport analysis. *Journal of membranes science*, 92 :169, 1994.
- [25] J. M. Watson and M. G. Baron. The behaviour of water in poly(dimethylsiloxane). *Journal of Membrane Science*, 110 :47–57, 1996.
- [26] X. Noblin, L. Mahadevan, I. A. Coomaraswamy, D. A. Weitz, N. M. Holbrook, and M. A. Zwieniecki. Optimal vein density in artificial and real leaves. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*, 105(27) :9140–9144, 2008.

- [27] A. Merlin. *Cinétiques de concentration de suspensions colloïdales par évaporation microfluidique : de la solution diluée aux cristaux colloïdaux*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2010.
- [28] N. Ziane, M. Guirardel, J. Leng, and J.-B. Salmon. Drying with no concentration gradient in large microfluidic droplets. *Soft Matter*, 11 :3637–3642, 2015.
- [29] P. Moreau, J. Dehmoune, J.-B. Salmon, and J. Leng. Microevaporators with accumulators for the screening of phase diagrams of aqueous solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 95 :033108, 2009.
- [30] A. Merlin, J. Angly, L. Daubersies, C. Madeira, S. Schöder, J. Leng, and J.-B. Salmon. Time-resolved microfocused small-angle x-ray scattering investigation of the microfluidic concentration of charged nanoparticles. *Eur. Phys. J. E*, 34 :58–64, 2011.
- [31] J. Angly, A. Iazzolino, J.-B. Salmon, J. Leng, S.P. Chandran, V. Ponsinet, A. Desert, A. Le Beulze, S. Mornet, M. Treguer-Delapierre, and M.A. Correa-Duarte. Microfluidic-induced growth and shape-up of three-dimensional extended arrays of densely packed nanoparticles. *ACS Nano*, 7 :6465–6477, 2013.
- [32] J.-B. Salmon and J. Leng. Application of microevaporators to dynamic exploration of the phase diagram. *J. Appl. Phys.*, 107 :084905–084914, 2010.
- [33] M. Schindler and A. Ajdari. Modeling phase behavior for quantifying micro-pervaporation experiments. *Eur. Phys. J E*, 28 :27–45, 2009.
- [34] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezić, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 295 :647, 2002.
- [35] T. Thorsen, S. J. Maerkl, and S. R. Quake. Microfluidic large-scale integration. *Science*, 298 :580, 2002.
- [36] H.-P. Chou, M. A. Unger, and S. R. Quake. A microfabricated rotary pump. *Biomed. Microdevices*, 3 :323, 2001.
- [37] V. Studer, G. Hang, A. Pandolfi, M. Ortiz, W. F. Anderson, and S. R. Quake. Scaling properties of a low-actuation pressure microfluidic valve. *J. Appl. Phys.*, 95 :393 – 398, 2004.
- [38] E. P. Kartalov, A. Scherer, S. R. Quake, C. R. Taylor, and W. F. Anderson. Experimentally validated quantitative linear model for the device physics of elastomeric microfluidic valves. *J. Appl. Phys.*, 101 :064505, 2007.
- [39] P. M. Fordyce, C. A. Diaz-Botia, J. L. DeRisi, and R. Gomez-Sjoberg. Systematic characterization of feature dimensions and closing pressures for microfluidic valves produced via photoresist reflow. *Lab Chip*, 12 :4287 – 4295, 2012.

- [40] E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries. *Nature*, 375 :581–583, 1995.
- [41] P. Miaudet, S. Badaire, A. Derré, M. Maugey, V. Pichot, P. Launois, P. Poulin, and C. Zakri. Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment. *Nanoletters*, 5 :2212–2215, 2005.
- [42] C. Bartholome, A. Derré, O. Roubeau, C. Zakri, and P. Poulin. Electromechanical properties of nanotube-pva composite actuator bimorphs. *Nanotechnology*, 19 :1–6, 2008.
- [43] B. J. Kirby and E. F. Hasselbrink Jr. Zeta potential of microfluidic substrates : 2. data for polymers. *Electrophoresis*, 25 :203–213, 2004.
- [44] C. Mercader, V. Denis-Lutard, S. Jestin, M. Maugey, A. Derré, C. Zakri, and P. Poulin. Scalable process for the spinning of pva-carbon nanotube composite fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 125 :191–196, 2012.
- [45] K. Saint-Aubin, P. Poulin, H. Saadaoui, M. Maugey, and C. Zakri. Dispersion and film-forming properties of poly(acrylic acid)-stabilized carbon nanotubes. *Langmuir*, 25 :13206–13211, 2009.
- [46] M. Bercea, S. Morariu, and D. Rusu. In situ gelation of aqueous solutions of entangled poly(vinyl alcohol). *Soft Matter*, 9 :1244–1253, 2013.
- [47] S. Jeck, P. Scharfer, W. Schabel, and M. Kind. Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes : An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer. *Chemical Engineering and Processing*, 50 :543, 2011.
- [48] M. T. Demko, J. C. Cheng, and A. P. Pisano. Rigid, vapor-permeable poly(4-methyl-2-pentyne) templates for high resolution patterning of nanoparticles and polymers. *ACS Nano*, 6 :6890–6896, 2012.
- [49] I. Kang, M. J. Schulz, J. H. Kim, V. Shanov, and D. Shi. A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring. *Smart Mater. Struct.*, 15 :737–748, 2006.
- [50] D. J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B. C-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox, and Z. Bao. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*, 6 :788–792, 2011.
- [51] D. Bartolo, G. Degré, P. Nghe, and V. Studer. Microfluidic stickers. *Lab on a Chip*, 8 :274 – 279, 2008.
- [52] D. Castro, P. Ingram, R. Kodzius, D. Conchouso, E. Yoon, and I. G. Foulds. Characterization of solid uv cross-linked pegda for biological applications. *MEMS*, pages 457 – 460, 2013.

- [53] C. I. Rogers, J. V. Pagaduan, G. P. Nordin, and A. T. Woolley. Single-monomer formulation of polymerized polyethylene glycol diacrylate as a nonadsorptive material for microfluidics. *Anal. Chem.*, 83 :6418 – 6425, 2011.
- [54] J. P. Michel and G. Pitone. Dilatation et contraintes thermiques dans les solides : application aux bilames. *Bulletin d'union des physiciens*, 106 :77 – 92, 2012.
- [55] S. Timoshenko. Analysis of bi-metal thermostats. *J. Opt. Soc. Am.*, 11 :233 – 255, 1925.
- [56] E. Reyssat and L. Mahadevan. Hygromorphs : from pine cones to biomimetic bilayers. *J. R. Soc. Interface*, 6 :951 – 957, 2009.
- [57] M. Erb, J. S. Sander, R. Grisch, and A. R. Studart. Self-shaping composites with programmable bioinspired microstructures. *Nature Communications*, 4 :1712, 2013.
- [58] H. Peisker, J. Michels, and S. N. Gorb. Evidence for a material gradient in the adhesive tarsal setae of the ladybird beetle *coccinella septempunctata*. *Nature Communications*, 4 :1661, 2013.
- [59] R. Libanori, R. M. Erb, A. Reiser, H. L. Ferrand, M. J. Süess, R. Spolenak, and A. R. Studart. Stretchable heterogeneous composites with extreme mechanical gradients. *Nature Communications*, 3 :1265, 2012.
- [60] K. Kreppenhof, J. Li, R. Segura, L. Popp, M. Rossi, P. Tzvetkova, B. Luy, C. J. Kähler, A. E. Guber, and P. A. Levkin. Formation of a polymer surface with a gradient of pore size using a microfluidic chip. *Langmuir*, 29 :3797 – 3804, 2013.
- [61] Y. Du, M. J. Hancock, J. He, J. L. Villa-Uribe, B. Wang, D. M. Cropek, and A. Khademhosseini. Convection-driven generation of long-range material gradients. *Biomaterials*, 31 :2686 – 2694, 2010.
- [62] T. Thorsen, F. H. Roberts, F. H. Arnold, and S. R. Quake. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4163, 2001.
- [63] J.-C. Galas, D. Bartolo, and V. Studer. Active connectors for microfluidic drops on demand. *New Journal of Physics*, 11 :075027, 2009.